

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER-New York · G. BLIX-Uppsala
C. DUVAL-Paris · F. FEIGL-Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ-Praha
P. L. KIRK-Berkeley · H. LIEB-Graz · F. SCHNEIDER-New York
R. STREBINGER-Wien · C. L. WILSON-Belfast
M. K. ZACHERL-Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK-Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER-Philadelphia
R. BELCHER-Birmingham · N. D. CHERONIS-Chicago
F. HECHT-Wien · W. KIRSTEN-Uppsala · A. LACOURT-Bruxelles
W. C. McCRONE-Chicago · A. L. THOMPSON-Montreal
PH. W. WEST-Baton Rouge · M. L. WILLARD State College

SCHRIFTFÜHRUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL-Wien

BAND XXXIX, VIERTES HEFT (SCHLUSSHEFT)

MIT 27 TEXTABBILDUNGEN

ABGESCHLOSSEN AM 10. AUGUST 1952



WIEN
SPRINGER-VERLAG

1952

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta“

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Diese Hefte werden zu Bänden von 400–500 Druckseiten vereinigt. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editors of "Mikrochemie", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA.
(Dr. A. A. Benedetti-Pichler and Dr. F. Schneider)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. O. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queens University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P.,
11, rue Pierre Curie, Paris, 6

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

XXXIX. Band

4. Heft

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Dangl, F. und B. Nietsch. Zum Nachweis von Erdölprodukten in Brunnenwässern durch Fluoreszenz	333
Škarica, N. Gewinnung und Abmessung des Plasmas aus ganz geringen Mengen Kapillarblut	336
Blaha, F. Über eine Quarz-Mikrowaage zur Bestimmung magnetischer Suszeptibilitäten	339
Nutten, A. J. The Microdetermination of Chlorine and Bromine in Organic Compounds	355
Rosenthaler, L. Über eine empfindliche Farbreaktion auf einige Ketone	360
Ciusa, W. Die Bestimmung der Haarfarbe mit dem Spektrophotometer von Beckman	362
Feigl, F. Microanalysis and Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions	368
Kirsten, W. On Some Equilibrium States in the Dumas Nitrogen Determination	389
Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. IV. ...	391
Lacourt, A., Gh. Sommereyns et G. Wantier. Chromatographie inorganique sur papier. Pouvoir séparateur des solvants organiques saturant et développant	396
Feigl, F. Mikronachweis von 8-Oxychinolin und dessen Derivaten ...	404
Hippenmeyer, F. Ein neuer Mikroschmelzpunktsbestimmungs- und Sublimationsapparat	409
Sobotka Martha. Mikromethoden zur Bestimmung physikalischer Konstanten. III.	415
Buchbesprechung	430
Abkürzungen — Abbreviations — Abréviations	431

Aus den Lektoraten für Fluoreszenzmikroskopie und für chemisch-hygienische Wasseruntersuchung an der Hochschule für Bodenkultur in Wien.

Zum Nachweis von Erdölprodukten in Brunnenwässern durch Fluoreszenz.

Von

Franz Dangl und Berther Nietsch.

(Eingelangt am 19. Februar 1952.)

Der Wasserfachmann und -analytiker wird mitunter vor die Aufgabe gestellt, die Beeinträchtigung der Qualität von Brunnenwässern durch Produkte der erdölverarbeitenden Industrie nachzuweisen und zu beurteilen.

Über einen recht bemerkenswerten Fall einer solchen massiven Verunreinigung hat in jüngster Zeit *W. Piringer*¹ berichtet. Auch der eine von uns (*N.*) hatte bereits mehrfach derartige Fälle zu bearbeiten, die allerdings insofern etwas harmloser erschienen, als sie nur Einzelbrunnen, nicht aber die Wasserversorgung einer größeren Ortschaft betrafen. Immerhin waren es in dem letzten dieser Fälle Brunnen zweier in der Nachbarschaft einer Ölraffinerie liegender Gemüsegärtnereien, deren Wasser so stark verunreinigt war, daß, wie der Gärtner berichtete, sogar das mit diesem Wasser vor dem Verkaufe gewaschene Blattgemüse (Spinat und dergleichen) nach dem Zubereiten einen widerwärtigen Geschmack besaß.

Die Vorgeschichte und der Ortsbefund sollen hier nicht diskutiert werden. Nur sei erwähnt, daß beide Brunnen, die schon früher einmal untersucht worden waren, nach längerer, beschwerdefreier Zeit plötzlich verunreinigtes Wasser lieferten, nachdem größere Mengen reinen Grundwassers in einer zwischen der Fabrik und den Gärtnereien liegenden aufgelassenen Schottergrube zur Versickerung gebracht worden waren.

Über die zu dem Auftreten des Mißgeschmackes führenden Vorgänge im Boden wurden keine Untersuchungen angestellt. Aber dieser Fall bot den konkreten Anlaß, Versuche über die Grenzen der Nachweisbarkeit solcher Verunreinigungen zu machen und die ungefähre Größenordnung der Mengen, die zu den eben beschriebenen Erscheinungen führten, festzustellen.

Es ist bekannt, daß Mineralöle im gefilterten ultra-violetten Lichte kräftige Fluoreszenz zeigen. Daher wurden aus einer wässerigen Stamm-Emulsion einer Ölprobe Verdünnungsreihen hergestellt, um die Wahrnehmbarkeitsgrenze festzustellen und die Proben aus den Gärtnereibrunnen mit diesen Emulsionen zu vergleichen.

Von einer als „Auto-Öl 12—14/50° E“ bezeichneten Probe wurden 0,2 g eingewogen und durch kräftiges Schütteln in 1000 ml erwärmten Leitungswassers emulgiert. Leitungswasser wurde verwendet, um den natürlichen Verhältnissen eines Grundwassers möglichst nahe zu kommen. Diese Stamm-Emulsion im Verhältnisse 1:5000 zeigte starke, blaue Fluoreszenz und deutlich erkennbare, tröpfchenförmige Einschlüsse.

Davon wurde zunächst eine 20fache Verdünnung hergestellt, die also 0,01‰ Öl enthielt. Die weiteren Verdünnungen wurden mit zirka 50° warmem Wasser jeweils um eine Zehnerpotenz niedriger bereitet, und zwar bis zu einem Ölgehalt von 10^{-6} mg pro Liter Wasser. Bei dieser Verdünnung war die Fluoreszenz am Meniskus der Flüssigkeit noch deutlich erkennbar; ständige Vergleiche mit einer Blindprobe schalteten subjektive Fehler aus.

Stärkere Verdünnungen wurden nicht mehr hergestellt, sind aber wohl noch bis zu zwei weiteren negativen Zehnerpotenzen an dieser Meniskus-Fluoreszenz erkennbar.

Eine Veränderung des p_H -Wertes der Reihe war nicht festzustellen. Alle Verdünnungen zeigten ein p_H von 7,9 (nach *Michaelis* mit m-Nitrophenol).

Zugabe von Ammoniak bewirkte fallweise eine merkbare Verstärkung der Fluoreszenz-Intensität, während saure Reaktion keine Veränderung der Intensität im Vergleich zur nativen Probe zur Folge hatte.

Vertikal eingehängte Filterpapierstreifen zeigten zonale Anreicherung der intensiv fluoreszierenden Mineralöl-Komponente im eingetauchten Bereich bzw. knapp darüber, während das voreilende Wasser keinen Fluoreszenzeffekt aufwies. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß die fluoreszierende Ölkomponeute kathodischen (basischen) Charakter hat.

Die letzte Verdünnung (10^{-6} mg/Liter) wurde auch auf ihren Geschmack geprüft. Zunächst trat noch keine Empfindung auf, eine merkbare Wahrnehmung zeigte sich erst nach etwa 2 bis 3 Minuten (Adsorptionseffekt).

Bei einer zweiten Ölprobe, als „Schlier-Rohöl“ bezeichnet, hatte die Stamm-Emulsion von 0,1 g im Liter (1:10.000) eine kräftige gelbbraune Fluoreszenz, die bis zu einer Verdünnung von 1:10⁷ am Meniskus noch deutlich zu erkennen war.

Die Prüfung der Probe aus einem der erwähnten Gärtnereibrunnen ergab, daß es sich hier um eine Verdünnung der öligen Verunreinigungen von 1:30000 bis 1:40000 handelte.

Unter Berücksichtigung der geschilderten Geschmacksprüfung ist einzusehen, daß dieses Brunnenwasser die eingangs beschriebene Wirkung haben konnte.

Es soll mit dieser kurzen Mitteilung eine Anregung zur genauen Untersuchung solcher Fälle von Mißgeschmack eines natürlichen Wassers gegeben werden. Als Abhilfe kann vorderhand nur Filterung über Aktivkohle empfohlen werden. Der schale Geschmack des so gereinigten Wassers ist erträglicher bzw. leichter zu verbessern als der durch den Ölgehalt verursachte Mißgeschmack.

Zusammenfassung.

Durch Fälle aus der Praxis veranlaßt werden Versuche zur annähernd quantitativen Erfassung von Verunreinigungen natürlicher Wässer durch Erdölrückstände auf Grund ihrer Fluoreszenz im UV-Licht beschrieben. 10^{-6} mg Öl pro Liter Wasser können deutlich nachgewiesen werden.

Summary.

Because of cases encountered in actual practice, experiments are described in which fluorescence in UV-light was used for the proximate determination of impurities in natural waters due to petroleum residues. Amounts as small as 10^{-6} mg oil per liter were plainly detected.

Résumé.

On décrit des expériences provoquées par des cas pratiques pour la détermination grossièrement quantitative des impuretés pétrolifères dans des eaux naturelles sur la base de leur fluorescence en lumière ultraviolette. On peut reconnaître nettement 10^{-6} mg par litre d'eau.

Literatur.

- ¹ W. Piringer, Mittlgn. der österr. Sanit. Verwaltung, 51, 153 (1950).

Aus dem Institut für Chemie der tierärztlichen Fakultät der Universität
Zagreb.

Gewinnung und Abmessung des Plasmas aus ganz geringen Mengen Kapillarblut.

Von

N. Škarica.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 19. März 1952.)

Manche mikrochemische Blutuntersuchungsmethoden werden nur deshalb als „Mikromethoden“ bezeichnet, weil sie zwar mit relativ geringen Mengen Untersuchungsmaterial durchführbar sind, diese aber häufig aus einem unverhältnismäßig größeren Quantum des Ausgangsmaterials gewonnen werden müssen. Es kommt oft zu unnötiger evtl. auch schädlicher Verschwendung des relativ schwer zu gewinnenden Materials, hauptsächlich bei der Aktivitätsbestimmung verschiedener Enzyme des Blutes, besonders bei kleinen Kindern oder Tieren. Andererseits ist man manchmal gezwungen, auf einige vielleicht wünschenswerte Analyseergebnisse zu verzichten, wenn öftere oder reichliche Blutentnahme vermieden werden muß.

Wir mußten an unserem Institut — gerade bei Aktivitätsbestimmungen einiger klinisch bedeutsamer Enzyme — aus sehr kleinen Blutmengen das Plasma gewinnen und ein bestimmtes kleines Volumen davon abmessen. Zu diesem Zwecke haben wir ein einfaches Gerät konstruiert, das zugleich für die Blutentnahme, für die Gewinnung des Plasmas und für dessen Abmessung geeignet ist. Da das Gerät in der unten angegebenen Form oder nach entsprechender Änderung seiner Dimensionen auch für andere quantitative mikrochemische Arbeiten nützlich sein könnte, halten wir eine kurze Beschreibung für angebracht.

Für die Gewinnung des Blutplasmas (25 λ) aus einer kleinen Menge Kapillarblut (0,1 ml) zwecks mikrochemischer Phosphor- und Phosphatasebestimmung verwendet *E. Josefsson*¹ eine Glaskapillare. Diese wird heparinisiert, mit Blut gefüllt und zentrifugiert. Der mit Plasma gefüllte Teil wird abgeschnitten und das Plasma in ein kleines Probirröhrchen ausgeblasen, aus dem man 25 λ für die Analyse pipettiert.

Die Einzelheiten unseres Geräts sind aus der Abbildung zu ersehen. Es besteht aus zwei Teilen: aus einer Kapillarpipette zum Auffangen und Abmessen des Plasmas (hergestellt aus einer gewöhnlichen graduierten Pipette von 0,1 ml Gesamtvolumen und einem Kapillardurchmesser von etwa 1 mm) und aus einem kleinen Glasreservoir zum Auffangen der Formelemente des Blutes (hergestellt aus einem kurzen dickwandigen Glasrohre mit einem Innendurchmesser von etwa 3 mm und etwas größerem Gesamtvolumen als bei der Kapillarpipette). Die beiden Teile, deren Gesamtlänge der zur Verfügung stehenden Zentrifuge angepaßt werden muß, sind durch Glasschliff miteinander zu verbinden. Die Schliffteile werden vor der Verwendung des Gerätes hauchdünn mit Vaseline gefettet und dann mäßig fest zusammengedrückt. Mittels eines bei C befestigten dünnen Gummischlauches wird durch die Öffnung A das Blut in das Gerät eingesaugt. Dabei hält man die Pipette ziemlich vertikal, damit bei B keine Luftblase zurückbleibt. Die nötige Menge des Kapillarblutes kann man in einem ganz kurzen, mit geeignetem Antikoagulationsmittel vorbehandelten Proberröhrchen oder Schälchen vorbereiten. Man kann aber auch den wachsenden Blutropfen an der Fingerbeere mit Hilfe eines dünnen Glasstäbchens mit ein wenig Antikoagulationsmittel mischen und das Blut unmittelbar vom Finger in die Pipette saugen. Das gefüllte Gerät wird in horizontale Lage gebracht, der Gummischlauch vorsichtig abgenommen und das ganze Gerät in einen passenden Gummiring eingespannt, so daß dieser die beiden Enden (A und C) gut verschließt. Den Ring kann man aus einem etwa 0,5 cm breiten und 1 bis 2 mm dicken Gummiband selbst herstellen, indem man dessen Enden mit Gummilösung zusammenklebt. Die mit dem Gummiring fixierte Pipette wird wie üblich zentrifugiert. Als Gegengewicht wird ein Glasstab von ähnlichen Dimensionen verwendet. Nach dem Zentrifugieren wird das Gerät aus dem Gummiring herausgenommen und das Reservoir von der Kapillarpipette abgenommen. Dabei wird das Ende C mit dem Finger verschlossen, bis die Flüssigkeit bei B abreißt. Schließlich wird das Ende B gereinigt und die Kapillarpipette ist zur Messung des Plasmas bzw. eines anderen Zentrifugates bereit. Wenn notwendig, kann man auch die in der Pipette durch Kapillarkwirkung zurückgebliebene Menge des Plasmas teilweise oder ganz herausblasen.

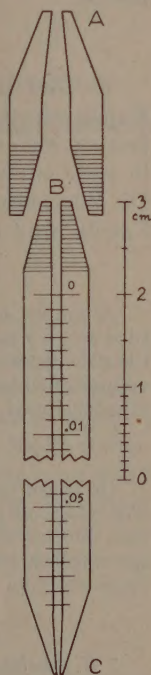


Abb. 1. Gerät zur Gewinnung und Abmessung des Plasmas aus sehr geringen Blutmengen.

Durch richtige Wahl des Innendurchmessers und der Länge der Kapillarpipette und des Reservoirs kann man das Gesamtvolumen des Gerätes sowie das Verhältnis der Volumina des Reservoirs und der Pipette in weiten Grenzen ändern und so das Gerät den gegebenen Zwecken anpassen.

Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches Gerät beschrieben, das aus einer graduierten Kapillarpipette und einem Reservoir zur Aufnahme der Blutkörperchen besteht. Mit dessen Hilfe ist aus etwa 0,1 bis 0,2 ml Gesamtblut das Plasma in einer zur volumetrischen Abmessung geeigneten Form zu gewinnen. Die Möglichkeit der Verwendung des Gerätes für andere mikrochemische Zwecke wird erwähnt.

Summary.

A simple device has been described, consisting of a graduated capillary tube and a reservoir for the reception of blood corpuscles, by means of which the plasma can be obtained in a volumetrically measurable form from small volumes of blood (0.1 to 0.2 ml). The apparatus should be useful for other microchemical procedures.

Résumé.

On décrit un appareil simple constitué d'une pipette capillaire graduée et d'un réservoir pour prélever les globules du sang. A l'aide de cet appareil on peut obtenir, à partir de 0,1—0,2 ml de sang total, le plasma sous une forme appropriée à une mesure volumétrique. On mentionne la possibilité d'employer l'appareil pour d'autres buts microchimiques.

Literatur.

- ¹ E. Josefsson, Rev. franc. pédiatr. 15, 37 (1939).

Aus dem Department of Chemistry der Universität Leeds (England).

Über eine Quarz-Mikrowaage zur Bestimmung magnetischer Suszeptibilitäten.

Von

F. Blaha.

Mit 11 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. März 1952.)

Zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität kleiner Proben wurde ein Gerät gebaut und erprobt, das im wesentlichen aus einer Quarz-Mikrowaage, die sich in einem Gefäß bei konstanter Temperatur befindet, einem Permanentmagneten, der an der zu untersuchenden Probe vorbeibewegt wird, und einem Mikroskop besteht. Die Anordnung kann leicht im Laboratorium aufgebaut und transportiert werden, ist für Messungen bei verschiedenen Temperaturen adjustierbar und liefert genaue und verlässliche Resultate für dia- und paramagnetische Proben bis hinunter zur Größenordnung von Milligrammen.

Beschreibung der Anordnung.

Abb. 1 zeigt die wesentlichen Teile der Anordnung in einer technischen Zeichnung. Die Mikrowaage Q befindet sich in einem zylindrischen Pyrex-Glasgefäß P , das an einem Ende erweitert und zu einer Art Flansch verdickt ist und durch eine geschliffene Glasplatte G luftdicht abgeschlossen werden kann. Das andere Ende ist zu einem Rohr R ausgezogen, das zu einer Vakuumpumpe führt. Ein Ansatzrohr A , das durch zwei Schläffe S_1 und S_2 unterteilt ist, befindet sich am Boden des Glasgefäßes und dient zur Aufnahme eines langen Quarzfadens F , der oben mit dem einen Balkenende der Waage durch einen Haken verbunden ist und an seinem unteren Ende die zu untersuchende Probe X trägt.

Das Pyrex-Gefäß wird von einem Aluminiumträger T unterstützt und befindet sich zusammen mit diesem in einem Kupfertank K , der wassergefüllt durch einen Toluolregulator auf konstanter Temperatur ($25,0^\circ \text{C}$) gehalten wird. Das Wasser wird von einem Rührer durchmischt, der von einem getrennten Tisch aus betrieben wird, um die Übertragung

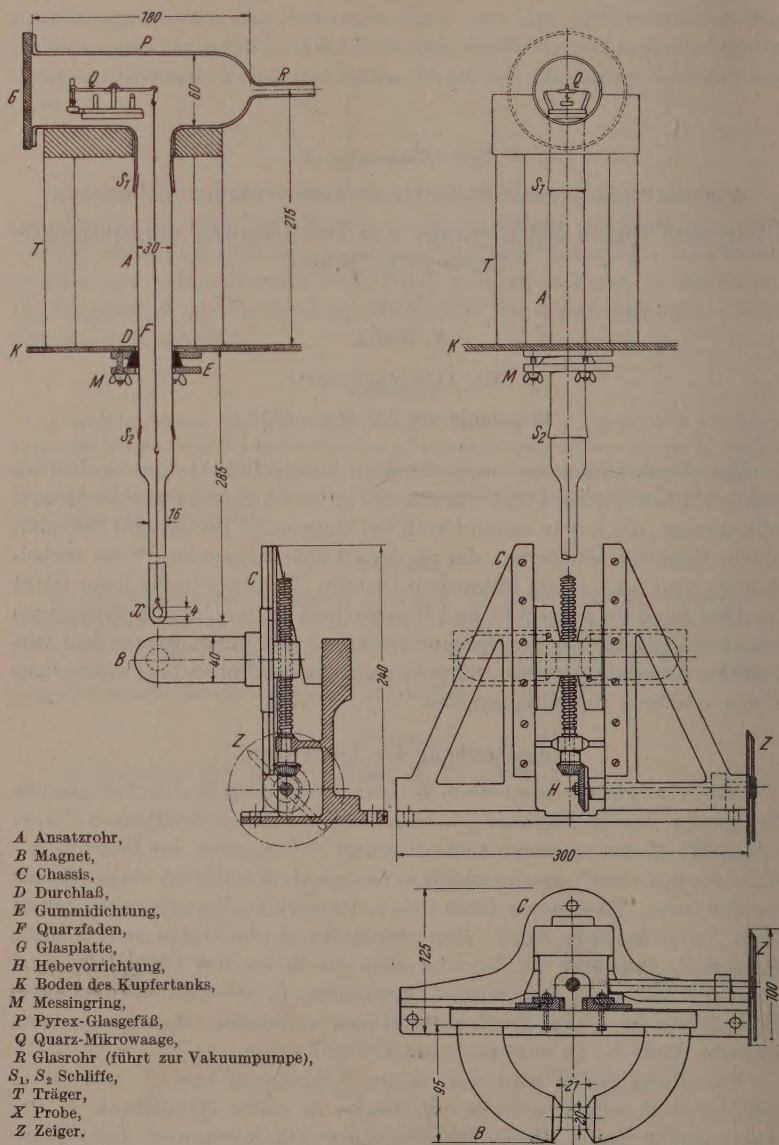


Abb. 1. Die wesentlichen Teile der Anordnung (Maße in mm).

von Erschütterungen durch den Motor auf ein Mindestmaß herabzusetzen.

Im Boden des Kupfertanks befindet sich ein kreisrunder Durchlaß *D*, durch den das untere Ende des Ansatzrohres, das die Probe enthält, nach außen ragt. Zur Dichtung dient ein besonders geformter Gummiring *E*, der mittels eines Messingringes *M* durch drei Schrauben gegen den Boden des Tanks gepreßt wird und somit überdies geringe Veränderungen der Lage des Ansatzrohres zuläßt.

Das untere Ende des Ansatzrohres mit der Probe paßt in den Luftspalt eines Permanentmagneten *B* und kann gegebenenfalls noch mit einem Mantel versehen werden, um die Probe auf eine bestimmte Temperatur zu bringen. Die Polschuhe des Magneten sind kegelstumpfförmig gehalten, damit ein Feld von nicht allzu großer Inhomogenität im Verhältnis zur Größe der Probe zustande kommt. Für Proben, deren Ausdehnung ins Gewicht fällt, werden entsprechende Korrekturen vorgenommen [vgl. Gl. (8) und Abb. 10]. Dieses Problem wird für Flüssigkeiten übrigens noch dadurch ausgeschaltet, daß die Messungen im Vergleich zu einer Normalsubstanz gleichen Volumens gemacht werden.

Der Magnet kann als Ganzes gehoben oder gesenkt werden, so daß im Vorbeibewegen die Probe je ein Extrem an Ablenkung nach oben und unten erfährt (modifizierte Faraday-Methode). Die Hebevorrichtung *H* ist so dimensioniert, daß einer vollen Umdrehung des Zeigers *Z* eine Änderung der vertikalen Lage des Magneten um 1 cm entspricht. Das Chassis *C* ist, abgesehen von den Spindeln, aus nicht-ferromagnetischem Material, um Verzerrungen des Magnetfeldes, wenn der Magnet in verschiedene Lagen gebracht wird, möglichst auszuschließen.

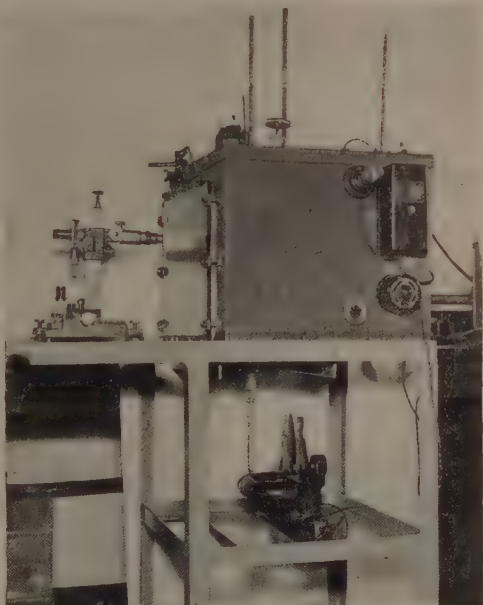


Abb. 2. Ansicht der Gesamtanordnung.

Abb. 2 zeigt eine Ansicht der Gesamtanordnung.

Die Mikrowaage selbst ist zur Gänze aus glasklarem Quarz gemacht, einem Material, das sich erfahrungsgemäß sehr gut bewährt hat. Die Abmessungen der Waage können aus Abb. 3 ersehen werden. Der Rahmen besteht aus einem gebogenen Quarzstab von 3 mm Durchmesser, der Waagebalken hat 1,8 mm Durchmesser und 70 mm Länge, während die

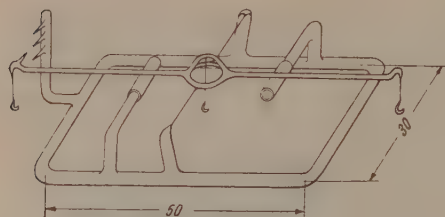


Abb. 3. Quarzwaage (Maße in mm).

Aufhängefäden in einer sehr kleinen Sauerstoffflamme zu einer Dicke von etwa 30μ gezogen wurden. Abb. 3 a zeigt eine fertige Quarzwaage.

Das Ziehen der Quarzfäden wird am besten so ausgeführt, daß ein Quarzstäbchen von 1 mm Dicke, aus dem der Faden gezogen werden soll, in vertikaler Lage am oberen

Ende fixiert wird, während an seinem unteren Ende ein Gewicht (je nachdem, wie dick der Faden werden soll, 30 bis 300 mg) befestigt wird. Wesentlich ist hierbei ferner, daß die verwendete Flamme sehr klein und nicht zu heiß ist.

Es kommt manchmal vor, daß der in der Flamme verdampfte Quarz in der Umgebung als weißer Belag sublimiert. Dieser Belag hat starke adsorptive Eigenschaften und sollte entfernt werden, insbesondere wenn der Waagebalken davon betroffen ist. Meist gelingt dies durch eine längere Erwärmung der betroffenen Stellen mit einer Pinselflamme.

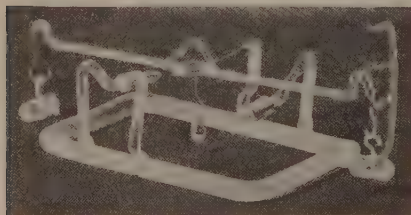


Abb. 3 a. Ansicht der Quarzwaage.

Die neu hergestellte Waage weist in der Regel eine Inkonstanz des Nullpunktes bzw. Nichtreproduzierbarkeit der Messungen auf. Beides kann erfahrungsgemäß durch einen Alterungs-

vorgang behoben werden. Man setzt z. B. die Waage als Ganzes einige Stunden einer Temperatur von 100 bis 200°C aus und läßt sie dann mehrere Wochen stehen. Nach dieser Zeit weist der Nullpunkt im allgemeinen eine für alle Meßzwecke hinreichende Konstanz auf.

Was die Konstruktion des Waagebalkens anlangt, wurde im Prinzip die Type ausgebaut, wie sie von *Lambert* und *Phillips*¹ vorgeschlagen wurde. An den beiden Enden des Waagebalkens ist je ein Quarzfaden mit einem Haken angebracht und zwar so, daß die Aufhängepunkte möglichst in einer Linie mit der Drehachse des Balkens liegen. Der zentrale Teil des Balkens ist ringförmig ausgebildet und wird von einem

Bogen überspannt, von dessen Mitte, etwa 3 mm über der Balkenachse, ein Quarzfaden mit einem Haken am Ende herabhängt. Wenn auf diesen Mittelhaken Gewichte gehängt werden, so wird dadurch die vertikale Lage des Schwerpunktes nach oben verschoben. Auf diese Weise kann die Empfindlichkeit der Waage höchst einfach vergrößert werden.

Die Gestalt der Quarzfadenansätze soll ungefähr wie die in Abb. 4a sein und nicht wie die in Abb. 4b, um eine Verschiebung des Angriffspunktes der Belastung bei einer Neigung des Balkens hintanzuhalten. Die Aufhängefäden für die Haken sollten bei einer Länge von etwa 5 mm nicht dünner als ungefähr $10\ \mu$ sein, da sie sonst zu leicht reißen.

Der Ablenkungswinkel des Balkens ist mittels zweier Querstäbe auf etwa 15° begrenzt. Diese Stäbe sind dort, wo sie vom Balken berührt werden können, mit Plastik überzogen, um ein allzu hartes Aufschlagen des Balkens zu verhindern, das fast immer zu einer Verlagerung des Nullpunktes oder sogar zum Abreißen der Quarzfäden führt. Die enge Begrenzung des Ausschlagwinkels verbessert nicht nur die Stabilität der Eichung, sondern erleichtert auch die theoretische Behandlung.



Abb. 4.
Quarzfa-
den-
ansätze.

Ein unterteiltes Quarzstäbchen ist als Zeiger an den Rahmen angeschmolzen, um sowohl eine Marke für die horizontale Lage des Balkens als auch weitere Vergleichspunkte für den abgelenkten Balken zu bieten. Die Ablesungen werden mittels eines heb- und senkbaren Mikroskopes bei einer Genauigkeit und Reproduzierbarkeit von $\pm 0,003\text{ mm}$ ausgeführt. Zufriedenstellende Beleuchtung erhält man am besten mit diffusem Licht, indem hinter das beobachtete Objekt (Zeiger der Waage, Quecksilbermeniskus des Manometers) eine Mattglasscheibe montiert und von hinten beleuchtet wird (Hellfeldbeobachtung).

Die Empfindlichkeit der Waage kann aus ihrer Schwingungszeit, die angenähert der Wurzel der Empfindlichkeit proportional ist, geschätzt werden. Für genaue Zwecke ist aber eine Eichung erforderlich.

Eichung der Waage.

Unter Eichung der Waage ist die Ermittlung des funktionalen Zusammenhanges zwischen einem Übergewicht auf der einen Waagebalkenseite und der dadurch bewirkten Auslenkung zu verstehen, bzw. die Feststellung, in welchem Bereich dieser Zusammenhang ein linearer ist, d. h. Proportionalität zwischen Übergewicht und Auslenkung herrscht, da dieser Bereich allein für die praktische Messung in Frage kommt.

Die Veränderung des Übergewichtes geschah nach der Auftriebsmethode, indem das scheinbare Gewicht ein und desselben Auftriebskörpers, hier einer Quarzhohlkugel von Bruchteilen eines Kubikzenti-

mers Volumen, durch isotherme Variation des umgebenden Gasdruckes verändert wurde.

Zu diesem Zweck wird an den oberen Schliff S_1 des Ansatzrohres ein kurzes, an seinem unteren Ende abgeschmolzenes Glasrohr angesetzt, das sich als Ganzes innerhalb des Tanks befindet. (Die Öffnung im Boden des Tanks wird abgedichtet.) An die eine Seite der Waage wird nun als Auftriebskörper eine Quarzhohlkugel, deren Volumen mittels Quecksilber bestimmt wurde, angehängt, während die andere Seite ein Gegengewicht trägt, das ungefähr gleiche Oberfläche haben sollte, um Adsorptionseffekte auszugleichen. Die Eichung wird mit einem Gas bekannten spezifischen Gewichtes (trockene Luft) ausgeführt und der Druck mit einem Kathetometer auf 0,02 mm genau

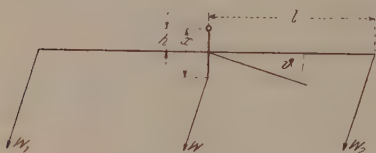


Abb. 5. Waage schematisch.

abgelesen. Das entsprechende Manometer hierfür besteht aus einem U-förmig gebogenen dünnwandigen Glasrohr von 3 cm Durchmesser. (Ausdehnungskorrekturen werden nach den Tafeln von *Landolt-Börnstein*² angebracht.) Um wohldefinierte Ablesungen für den Quecksilbermaniskus zu erhalten, ist es notwendig, den Raum darüber von Licht abzuschirmen, was am besten

dadurch getan wird, daß über den Schenkel des U-Rohres ein undurchsichtiges Rohr geschoben wird, dessen unteres Ende etwa 1 mm über dem Quecksilbermaniskus zu stehen kommt.

Die Empfindlichkeit einer Waage, deren Balken von der Länge l eine Last W_1 bzw. W_2 trägt, ist

$$\frac{\operatorname{tg} \vartheta}{W_1 - W_2} = \frac{l}{Wx + h(W_1 + W_2) + G\vartheta/\sin \vartheta}.$$

Hierbei ist ϑ der Ablenkungswinkel des Balkens, G die Richtgröße des Quarzfadens, der den Waagebalken trägt, W die Summe aus Balkengewicht W_B und Zusatzgewicht W_3 auf dem Mittelhaken, x der Abstand des Schwerpunktes von der Drehachse und h der Abstand des Drehpunktes von der Balkenachse (vgl. Abb. 5).

Nimmt man an, daß

$$h \cdot \operatorname{tg} \vartheta \ll l,$$

ferner, daß das Gewicht der Quarzkugel, die als Auftriebskörper zur Eichung dient,

$$W_1 = W_0 - V_1 g \varrho_0 \Delta p / p_0 = W_0 + L,$$

wobei W_0 das Gewicht des Auftriebskörpers bei Normaldruck bedeutet, sowie L für $-V_1 g \varrho_0 \Delta p / p_0$ gesetzt ist (V_1 sei das Volumen der Quarzkugel, g die Erdbeschleunigung, ϱ_0 die Dichte des Gases bei Normaldruck p_0 und $-\Delta p$ die Druckabnahme), und schließlich, daß

W, W_2 druckunabhängig sind

und

$$W_0 = W_2$$

(d. h. der Balken soll bei Normaldruck waagrecht stehen), so erhält man

$$\operatorname{tg} \vartheta \cdot (W x + 2 h W_2) = l L - G \vartheta / \cos \vartheta. \quad (1)$$

Während nun bei Schneidenwaagen x zwar klein, aber stets positiv sein muß, ist dies bei der hier beschriebenen Torsionswaage nicht notwendig (d. h. der Schwerpunkt, der zwecks Steigerung der Empfindlichkeit in der früher beschriebenen Weise verlagert werden kann, kann auch über dem Drehpunkt liegen).

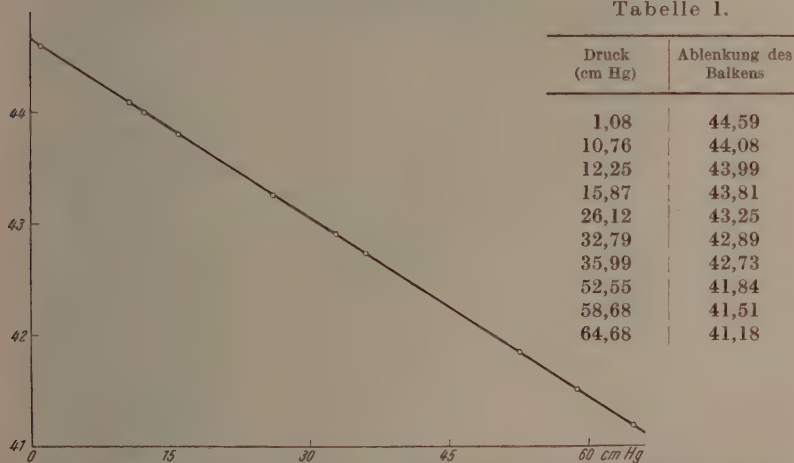


Abb. 6. Eichkurve vom linearen Typ (Abszisse: Druck in cm Hg; Ordinate: Ablenkung des Balkens).

Setzt man in erster Näherung $\operatorname{tg} \vartheta = \vartheta / \cos \vartheta = \sin \vartheta$, so ergibt sich Proportionalität zwischen der Überlast $L = W_1 - W_2$ und $\sin \vartheta$ (also auch zwischen der Druckabnahme Δp und der Auslenkung des Waagebalkens $l \cdot \sin \vartheta$); der entsprechende Winkel sei mit ϑ_0 bezeichnet:

$$\sin \vartheta_0 = l L / (2 h W_2 + W x + G). \quad (2)$$

Berücksichtigt man noch die Glieder dritter Ordnung und setzt so $\operatorname{tg} \vartheta = \sin \vartheta + \frac{1}{2} \sin^3 \vartheta$ bzw. $\vartheta / \cos \vartheta = \sin \vartheta + \frac{2}{3} \sin^3 \vartheta$, so erhält man

$$\sin \vartheta = \sin \vartheta_0 - \frac{1}{2} \sin^3 \vartheta_0 \cdot (1 + \zeta), \quad (3)$$

wo zur Abkürzung

$$\frac{1}{3} G / (2 h W_2 + W x + G) = \zeta$$

gesetzt wurde.

Die Auslenkung des Waagebalkens wurde durch die vertikale Komponente der Verschiebung des Balkenendes (Abb. 3, 5), also durch den Sinus des Ablenkungswinkels gemessen. Da alle Messungen relativ zu einer Vergleichssubstanz ausgeführt wurden, kann man im Proportionalitätsbereich statt mit den auf die Proben ausgeübten Kräften direkt mit den Auslenkungen rechnen [vgl. Gl. (9)].

Praktische Beispiele von solchen Eichkurven, die auf die beschriebene Weise erhalten wurden, zeigen Abb. 6 und 7. Abb. 6 (Tabelle 1) stammt von einer Waage mit geringerer Empfindlichkeit, die Schwingungsdauer betrug hier 5 sec. Bei Waagen größerer Empfindlichkeit (und allgemein

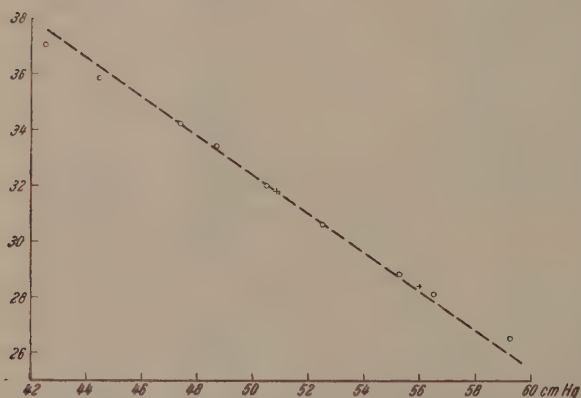


Abb. 7. Eichkurve vom S-förmigen Typ. (Die Wendetangente einer durch die Meßpunkte gelegten Parabel dritter Ordnung ist strichliert eingezeichnet; die mit + bezeichneten Punkte sind berechnet.)

Tabelle 2.

Druck (cm Hg)	Ablenkung des Balkens
42,54	37,06
44,45	35,87
47,38	34,22
48,67	33,42
50,50	32,01
50,86*	31,80
52,41	30,63
55,26	28,82
56,00*	28,37
56,51	28,12
59,27	26,52

* Berechnete Punkte der Parabel dritter Ordnung (zugehörige Wendetangente strichliert).

bei größeren Ablenkungswinkeln) ergeben sich jedoch Eichkurven wie etwa in Abb. 7 (Tabelle 2, Schwingungsdauer 18 sec), die eine leicht gekrümmte, S-förmige Gestalt haben. Um diese S-Förmigkeit der Eichkurve beim Bau von Mikrowaagen möglichst beseitigen zu können, ist es notwendig, die Ursachen zu kennen, die zu einer Abweichung von der Linearität führen. Diesem Zwecke dienen die folgenden Überlegungen.

Das Zusatzglied in Gl. (3) würde tatsächlich auf eine S-förmige Kurve der beschriebenen Art hinweisen. Es erhebt sich aber die Frage, ob es auch quantitativ die Abweichung von der Linearität zu erklären imstande ist. Zu diesem Zweck wurde zunächst durch die in Tabelle 2 angeführten Meßpunkte der Abb. 7 eine Parabel dritter Ordnung nach der Methode der kleinsten Quadrate gelegt und für $p = 56$ cm Hg die

Abweichung von der Linearität ermittelt; sie beträgt rund 4%. Aus Gl. (3) ergibt sich

$$(\sin \vartheta_0 - \sin \vartheta) / \sin \vartheta = \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_0 \cdot (1 + \zeta).$$

Für $\sin \vartheta_0$ ist wegen der Auslenkung von rund 4 mm und der Balkenlänge $l = 35$ mm etwa $4/35$ zu setzen, für $\frac{1}{2} \sin^2 \vartheta$ also 0,0065. Ein Vergleich mit den aus (3) gefundenen 4% ergibt dann $1 + \zeta \approx 6$, also $\zeta \approx 5$.

Andererseits ergibt sich mit Hilfe von (2)

$$\zeta = \left(\frac{1}{3} G/l^2 \right) \cdot (L/l \sin \vartheta_0)^{-1}.$$

Die Richtgröße G wurde aus dem Durchmesser des Quarzfadens (30μ) und seiner Länge (10 mm) zu ungefähr $60 \gamma/\text{mm}$ ermittelt³ (Torsionsmodul $4000 \text{ kg}/\text{mm}^2$). Nachdem $L/l \sin \vartheta_0$ etwa $5 \gamma/\text{mm}$ betrug, ergibt sich hier $\zeta \approx 3 \cdot 10^{-3}$. Das Zusatzglied in (3) kann also die Abweichung von der Linearität nicht erklären.

Es wurde nun die Aufhängung der die Gewichte W_1 , W_2 , W_3 tragenden Quarzfäden am Waagebalken einer näheren Betrachtung unterzogen. Fadenansätze nach Art der Abb. 4b haben bei einer Drehung des Waagebalkens wegen der Krümmung des oberen verdickten Teiles des Fadens augenscheinlich eine „Wanderung“ des Aufhängepunktes (d. h. des Angriffspunktes von W_1 bzw. W_2 und W_3) zur Folge, die für die S-förmige Verzerrung der Eichkurve verantwortlich gemacht werden kann. Hierzu sei folgende quantitative Überlegung gebracht:

Es wurde die Annahme gemacht, daß sich bei einer Neigung des Waagebalkens um den Winkel ϑ jeder Quarzfadenansatz (vgl. Abb. 4b) gleichmäßig krümmt und so seine Symmetrieachse einen Kreisbogen b bildet (s. Abb. 8; diese vereinfachende Annahme ist jedenfalls bei den in Betracht kommenden kleinen Winkeln gestattet). Dadurch wird der Angriffspunkt der Kraft W_1 , der bei horizontaler Lage des Balkens in A war, nach B zu liegen kommen. Der Waagebalken wird also infolge der Neigung scheinbar auf der einen Seite eine Verkürzung um die Strecke l_1 und auf der anderen Seite eine ebensolche Verlängerung erfahren.

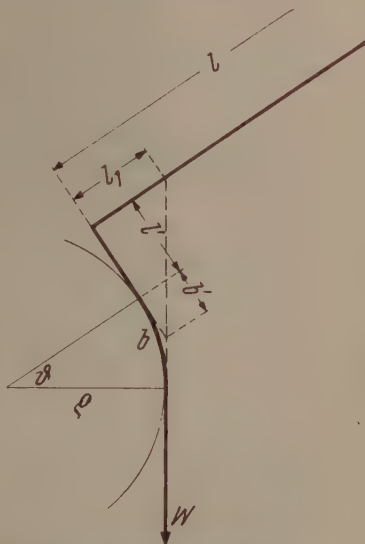


Abb. 8. Zur Krümmung des Fadens bei Neigung des Balkens.

Aus Abb. 8 ersieht man, daß

$$b' = \varrho (1 - \cos \vartheta) / \sin \vartheta = b (1 - \cos \vartheta) / \vartheta \sin \vartheta.$$

Ferner erhält man

$$l_1 = (l' + b') \operatorname{tg} \vartheta = l' \operatorname{tg} \vartheta + b (1 - \cos \vartheta) / \vartheta \cos \vartheta.$$

Entwickelt man nach $\sin \vartheta$, so ergibt sich

$$l_1 = \sin \vartheta \cdot \left(l' + \frac{1}{2} b \right) + \frac{1}{2} \sin^3 \vartheta \cdot \left(l' + \frac{7}{12} b \right).$$

Mit der Abkürzung $l' + \frac{1}{2} b = l''$ schreiben wir

$$l_1 = l'' \sin \vartheta + \frac{1}{2} \sin^3 \vartheta \left(l'' + \frac{1}{12} b \right).$$

Ersetzt man nun $l W_1$ durch $(l - l_1) W_1$ und $i W_2$ durch $(l + l_1) W_2$, so geht in Gl. (1)

$$l L \rightarrow l L - l_1 (W_1 + W_2). \quad (4)$$

In ähnlicher Weise ist $W x = W_B x_B + W_3 x'$ zu ersetzen und zwar x' durch $x' + b' = x' + \frac{1}{2} b + \frac{1}{24} b \cdot \sin^2 \vartheta$, so daß

$$\begin{aligned} W x &\rightarrow W_B x_B + W_3 x' + \frac{1}{2} W_3 b + W_3 \frac{b}{24} \sin^2 \vartheta = \\ &= M + W_3 \frac{b}{24} \sin^2 \vartheta. \end{aligned} \quad (5)$$

Führt man (4) und (5) in (1) ein, so erhält man analog zu (2) in erster Näherung

$$\sin \vartheta_0 = l L / (2 h W_2 + M + (W_1 + W_2) l'' + G). \quad (6)$$

Analog (3) ergibt sich

$$\sin \vartheta = \sin \vartheta_0 - \frac{1}{2} \sin^3 \vartheta_0 \cdot (1 + \zeta') \quad (7)$$

mit der Abkürzung

$$\zeta' = \frac{b (W_1 + W_2 + W_3) + 4 G}{12 l^2} \cdot \left(\frac{L}{l \sin \vartheta_0} \right)^{-1}.$$

Mit $W_1 + W_2 \approx 300$ mg, $W_3 \approx 40$ mg und $b \approx 0,5 \dots 1$ mm ergibt sich $\zeta \approx 2,3 \dots 4,6$. Diese theoretische Überlegung dürfte ausreichen, um die S-förmige Gestalt der Eichkurve auf die Art der Aufhängung zurückzuführen, zumal auch die experimentellen Ergebnisse diese Erklärung bekräftigen. Man wird also bei der praktischen Herstellung von empfindlichen Mikrowaagen der beschriebenen Art den Quarzfadenansätzen besonderes Augenmerk zuwenden und ihnen möglichst eine Gestalt wie in Abb. 4a zu geben versuchen, um eine Linearität der Eichkurve zu erreichen.

Der Empfindlichkeit einer Waage ist nicht nur von der experimentellen Seite eine obere Grenze gesetzt — z. B. das Austarieren bei einer Empfindlichkeit, die einem Übergewichtsausschlag von 5 γ /mm bzw. einer Schwingungszeit von etwa 18 sec. entspricht, erfordert schon beträchtliche Zeit —, sondern auch theoretisch dadurch, daß die *Brownschen* Schwankungen eine mittlere Amplitude erreichen können, die bereits in die Fehlergrenzen der Messungen fällt⁴. Aus Abschätzungen ergibt sich, daß dies für Waagen der beschriebenen Bauart mit einer Schwingungszeit von über 100 sec der Fall sein würde.

Meßvorgang.

Der Meßvorgang besteht darin, daß der Magnet in vertikaler Richtung in Schritten von 1 mm an der Probe vorbeibewegt wird und zwar so, daß

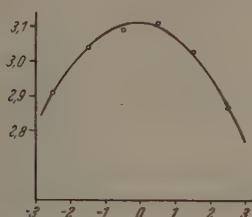


Tabelle 3.

Position des Magneten	Position des Balkens
— 2,5	2,91
— 1,5	3,04
— 0,5	3,09
0,5	3,11
1,5	3,03
2,5	2,87

Abb. 9. Auslenkung eines Pt-Scheibchens vernachlässigbarer Dicke (Abszisse: Position des Magneten; Ordinate: Position des Balkens).

diese sich immer in der Symmetrieebene des Feldes befindet (vgl. Abb. 1 und 2). Dabei wird auf die Probe eine Kraft $F = m \chi H \frac{\partial H}{\partial x}$ [m Masse der Probe, χ ihre (spezifische) Suszeptibilität, H Feldstärke, x Lage der Probe relativ zum Magnet in vertikaler Richtung] ausgeübt, die als Auslenkung des Waagebalkens in Erscheinung tritt; sie kann mit dem Mikroskop beobachtet und in Form einer Kurve festgehalten werden. Wenn z. B. der Magnet von seiner tiefsten Lage aus gehoben wird, so folgt bei einer diamagnetischen Probe (vgl. etwa Abb. 11) auf ein Maximum ein Minimum ihrer vertikalen Lage (x -Richtung), während bei einer paramagnetischen die umgekehrte Reihenfolge auftritt; dem Durchgang der Probe durch den homogenen Teil des Magnetfeldes entspricht jeweils die zwischen Maximum und Minimum gelegene Nullablenkung. Eine punktweise Ausmessung des Magnetfeldes wird dadurch überflüssig gemacht, daß mittels einer bekannten Substanz die Extreme von $H \frac{\partial H}{\partial x}$ bestimmt werden und dann für die zu untersuchenden Substanzen jeweils nur die Gebiete ausgemessen werden müssen, in denen das Maximum bzw. Minimum der Ablenkung zu erwarten ist.

Da die Methode auf Vergleichsmessungen beruht, kommt es darauf an, die Proben jeweils an die gleiche Stelle zwischen die Polschuhe (in die Mitte)

zu bringen. Um den Fehler, der durch entsprechende Abweichungen von der zentralen Lage auftreten kann, zu erfassen, wurden kleine horizontale Verschiebungen einer Vergleichsprobe vorgenommen. Dabei ergab sich, daß bis zu 1 mm der Unterschied in der auf die Probe ausgeübten Kraft nicht über 1% liegt.

Bei Proben, die in der x -Richtung als relativ ausgedehnt zu betrachten sind, ist an den Meßergebnissen eine Korrektur anzubringen, um die auf eine punktförmige Masse ausgeübte Kraft zu erhalten.

Zur Ermittlung dieser Korrektur wurde zunächst ein Platinscheibchen von vernachlässigbarer Dicke (0,08 mm) und 4 mm Durchmesser aufgehängt und die die extreme Auslenkung kennzeichnenden Gebiete ausgemessen (Abb. 9). Durch die so erhaltenen Meßpunkte (Tabelle 3) wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Parabel zweiter

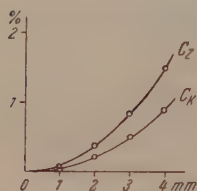


Abb. 10. Einfluß der Probengröße. C_Z für zylindrische, C_K für kugelförmige Proben.

Ordnung gelegt, die als Grundlage für die weitere Rechnung benützt wurde (Parabeln höherer Ordnung ergaben keine wesentlichen Verbesserungen). Bezeichnet man die Abszisse in Abb. 9 mit x und die Ordinate mit y , so ergibt sich die auf eine zylinderförmige Probe im Magnetfeld ausgeübte Kraft im Maximum (abgesehen von einem konstanten Faktor) zu

$$I_z = \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} y \, dx,$$

worin l die Probenlänge bedeutet. Wäre die ganze Masse der Probe in $x = 0$ vereinigt, so ergäbe sich $l \cdot y(0)$. Der Prozentsatz, um den I_z zu vergrößern ist, um $l \cdot y(0)$ zu erhalten, beträgt daher

$$C_z = 100 [l \cdot y(0) - I_z] / I_z (\%). \quad (8)$$

Die Durchrechnung ergab

$$C_z = 0,942 \cdot 10^{-1} l^2 - 0,888 \cdot 10^{-4} l^4.$$

Eine entsprechende Untersuchung für kugelförmige Proben lieferte

$$C_k = 0,565 \cdot 10^{-1} l^2 - 3,20 \cdot 10^{-5} l^4.$$

Nach diesen beiden Funktionen ist Abb. 10 gezeichnet.

Zur Messung der Suszeptibilität von Flüssigkeiten werden diese in kleine Quarzkugeln von 4 mm Durchmesser gefüllt, die mit einer hakenförmig gebogenen Ansatzkapillare versehen sind. Als Vergleichssubstanz dient destilliertes Wasser, das überdies im Ionenaustauschverfahren gereinigt wurde; die Suszeptibilität des Wassers wurde nach den Angaben von *Selwood*⁵ zu $\chi = -0,720 \cdot 10^{-6}$ angenommen. (Zimmertemperatur.)

Die Messung geht so vor sich, daß zuerst das leere Quarzkölbchen mit einer der üblichen analytischen Waagen gewogen wird und dann an der Mikrowaage zur Ausmessung gelangt. Hierzu wird als Ausgangsposition der Magnet in seine tiefste Lage gebracht. Um nun die Waage auszurastieren, werden auf der Seite, wo die Probe angebracht ist, Quarzgewichte gehängt, bis Gleichgewicht erreicht ist, aber nicht auf den Haken, wo sich die Probe selbst befindet, sondern auf den höher oben (bei S_2 in Abb. 1) befindlichen, so daß die vom Magnet in allen Lagen auf diese Gewichte ausgeübte Kraft stets vernachlässigt werden kann. Die Waage wird also stets mit der gleichen Belastung verwendet, für die sie geeicht wurde.

Es ist häufig erforderlich, die verwendeten Quarzgewichte um einen minimalen Betrag leichter zu machen. Das geschieht am einfachsten dadurch, daß man das Gewicht für kurze Zeit in eine Sauerstoffflamme hält; dabei verdampft eine hinreichende Menge Quarz, so daß eine merkbare Gewichtsverminderung eintritt.

Nach Erhalt der Meßresultate für das leere Kölbchen wird der analoge Vorgang mit dem mit Flüssigkeit gefüllten Kölbchen ausgeführt. Die jeweilige Differenz der erhaltenen Kurven ergibt die Werte, die auf den Einfluß der Flüssigkeit allein zurückzuführen sind.

Das Füllen des Kölbchens mit Wasser erfolgt in der Weise, daß es in destilliertes, im Ionenaustauschverfahren gereinigtes Wasser getaucht und dieses dann zu wiederholten Malen erhitzt und wieder abkühlen gelassen wird; dadurch füllt es sich bei geeigneter Lage von selbst vollständig mit der Flüssigkeit, die überdies frei von gelösten Gasen, insbesondere Sauerstoff, ist. Das Verschließen des Kölbchens erfolgt dadurch, daß es in kaltem Zustand aus dem Wasser genommen und das kapillare Ende des Hakens abgeschmolzen wird. Die dabei auftretende Erhitzung verursacht ein teilweises Verdampfen des Wassers in der Kapillare, so daß während des kurzzeitigen Abschmelzungs Vorganges praktisch kein Gas von außen in das Kölbchen eindringen kann. Das Einfüllen anderer Flüssigkeiten erfolgt in ähnlicher Weise, nur wird das Verschließen durch eine Art Pfropfen durchgeführt, wenn es sich um entzündbare Substanzen oder Lösungen handelt.

Abb. 11 zeigt Kurven für ein leeres und ein mit Wasser gefülltes Kölbchen. Die Tatsache, daß das arithmetische Mittel von Maximum und

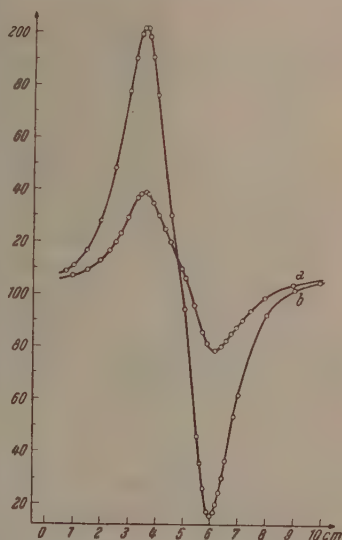


Abb. 11. Auslenkung eines leeren (a) und desselben, mit Wasser gefüllten Quarzkölbchens (b) (Bedeutung der Koordinaten wie in Abb. 9).

Minimum nicht mit der Nullablenkung zusammenfällt, ist wohl auf den kapillaren Ansatz und auf den Aufhängefaden zurückzuführen. Wäre eine Asymmetrie des Magnetfeldes die Ursache, so dürfte die Verschiebung gegenüber der Nullablenkung nach oben beim gefüllten und ungefüllten Kölbchen nicht die gleiche sein.

Da alle Messungen relativ zu einer Vergleichssubstanz gemacht werden⁶, ergibt sich die gesuchte Suszeptibilität χ zu:

$$\chi = \frac{(f - f_2) \cdot (m_1 - m_2)}{(f_1 - f_2) \cdot (m - m_2)} \cdot \chi_{\text{H}_2\text{O}} \quad (9)$$

Dabei bedeutet: f = Kraft, m = Masse für Kölbchen + Probe,
 f_1 = Kraft, m_1 = Masse für Kölbchen + Wasser,
 f_2 = Kraft, m_2 = Masse für Kölbchen allein.

Substanzen in Pulverform werden in ganz ähnlicher Weise gemessen, wobei das zu untersuchende Pulver in kleine Quarzbehälter entsprechender Form und Abmessungen gefüllt wird. Handelt es sich bei dem Pulver um zerkleinerte Kriställchen, so liefert das Meßergebnis nach Gl. (9) das arithmetische Mittel der drei Hauptsuszeptibilitäten χ_1, χ_2, χ_3 des Kristalls.

Die Verwendungsmöglichkeit der Waage zur Bestimmung der Hauptsuszeptibilitäten von Einkristallen ist dadurch beschränkt, daß die beschriebene Aufhängevorrichtung nicht ohne weiteres die Parallelstellung einer der Hauptsuszeptibilitäten zum Feld H gewährleistet.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch die Suszeptibilität von Gasen mit der beschriebenen Einrichtung gemessen werden kann. Wenn sich ein Auftriebskörper in einem Gas der Permeabilität μ befindet, erfährt die auf ihn wirkende Kraft eine Änderung (gegenüber Vakuum), die proportional $1/\mu$ ist. Dementsprechend kann entweder im Vergleich zu Vakuum oder unter Verwendung eines Gases bekannter Suszeptibilität das gesuchte χ einfach berechnet werden ($\mu = 1 + 4\pi g\chi$).

Ich möchte auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank zum Ausdruck bringen gegenüber Herrn Prof. Dr. E. G. Cox, Herrn Dozenten R. S. Bradley, der mich in der Technik des Mikrowaagenbaues unterwies, und Herrn Dozenten Dr. G. E. Pringle für viele Diskussionen und Anregungen. Nicht zuletzt möchte ich aber dem British Council danken, das mir durch ein Forschungsstipendium den Aufenthalt in England ermöglichte.

Anhang.

Als praktisches Beispiel seien im folgenden die Messungsergebnisse an einigen Ruthenium-Komplexverbindungen sowie einige Vergleichsmessungen an bekannten Substanzen gebracht.

Die verwendete Quarzwaage hatte eine Empfindlichkeit von $42,9 \gamma/\text{mm}$ (Schwingungszeit etwa 5 sec), die mittels einer Quarzhohlkugel von 0,193 ml bestimmt wurde. Alle Messungen fanden bei Zimmertemperatur statt und sind bezogen auf destilliertes, im Ionenaustauschverfahren gereinigtes Wasser, dessen χ zu $-0,72 \cdot 10^{-6}$ angenommen wurde.

Substanz	Verwendete Gewichtsmenge (mg)	Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6$
$\text{RuJ}_2(\text{CO})_2$	21,18	— 0,11
$\text{RuJ}_2(\text{NH}_3)_2$	36,31	— 0,27
$\text{RuJ}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$	20,05	— 0,09
$\text{RuJ}_2(\text{CO})_2$ -Dipyridil	11,92	+ 4,3
$\text{RuJ}_2(\text{CO})_2$ -Dianilin	19,90	+ 3,25

Vergleichsmessungen ergaben folgende Resultate:

Quarz (geschmolzen)	23,16	— 0,41
Platin	3,21	+ 1,11
Mohrsches Salz	2,29	+ 34,9

Zusammenfassung.

Es wird eine in ihrer Empfindlichkeit einfach regelbare Quarzwaagentype beschrieben, die den Hauptbestandteil einer modifizierten Faraday-Anordnung zur Messung der magnetischen Suszeptibilität von kleinen Mengen (einigen Milligrammen) fester und flüssiger Proben sowie von Gasen darstellt. Korrekturen für ausgedehnte Proben werden berechnet.

Bei solchen Quarzwaagen, bei denen eine Meßgenauigkeit von $0,02 \gamma$ ohne weiteres erzielt werden kann, tritt häufig eine S-förmig gekrümmte Eichkurve auf; diese wird näher untersucht und nach einigen Abschätzungen eine Erklärungsmöglichkeit für ihre Ursache gegeben, die für den Mikrowaagenbau von Bedeutung ist.

Abschließend werden einige praktische Meßergebnisse gebracht.

Summary.

A description is given of a quartz balance whose sensitivity is simply regulated. It constitutes the chief member of a modified *Faraday* arrangement for the measurement of the magnetic susceptibility of small amounts (several milligrams) of solid and liquid samples and also gases. Corrections for extended samples are calculated.

In such quartz balances, with which an accuracy of 0.02γ can be attained directly, an S-shaped calibration curve is frequently observed. This was studied more closely and after several appraisals, a possible explanation of its cause was given. Several results obtained in practice are given.

Résumé.

On décrit une balance à quartz facile à régler en dépit de sa sensibilité dont la partie principale se compose d'un dispositif de *Faraday* modifié pour la

mesure de la susceptibilité magnétique de petites quantités (quelques milligrammes) d'échantillons solides et liquides ainsi que de gaz. On a calculé des corrections pour des échantillons étendus. De telles balances à quartz pour lesquelles on peut atteindre facilement une précision de $0,02 \gamma$ fournissent fréquemment une courbe d'étalonnage en forme d's; celle-ci est examinée plus en détail et on essaie, après quelques évaluations d'expliquer la cause de sa forme. On termine en indiquant quelques résultats de mesures pratiques.

Literatur.

- ¹ B. Lambert und C. S. G. Phillips, Phil. Trans. Roy. Soc. **242 A**, 415 (1950).
- ² Landolt-Börnstein, Bd. I, 5. Aufl., 43 und 308.
- ³ W. Reinkober, Physikal. Z. **33**, 32 (1932).
- ⁴ G. Ising, Ann. Physik **8**, 905 (1931).
- ⁵ P. Selwood, Magnetochemistry, Interscience Publ. New York 1943. S. 28.
- ⁶ J. K. Dawson und M. W. Lister, J. Chem. Soc. London **1950**, 2177.

Department of Chemistry, The University, Birmingham, England.

The Microdetermination of Chlorine and Bromine in Organic Compounds.

By

A. J. Nutten.

. With 2 figures.

(Received April 18, 1952.)

Introduction.

In the *Vieböck* method¹ for the microdetermination of chlorine and bromine in organic compounds, the sample is oxidised with potassium dichromate in admixture with a solution of silver sulphate in concentrated sulphuric acid. The halogen formed is passed by means of a stream of air, into hydrogen peroxide contained in a specially designed absorption vessel, consisting of three bubblers in series. The halogen acid produced is titrated with a standard solution of sodium hydroxide. A control titration is carried out, in which the halide formed in the neutralisation is treated with a solution of mercuric oxycyanide and the liberated alkali is determined titrimetrically with a standard solution of sulphuric acid.

The present paper describes an improved apparatus for this determination. A new absorption vessel has been designed, and an electrically controlled heating device has been incorporated. The apparatus is of particular value for series analysis of organic halogen compounds, and provision has been made for carrying out three simultaneous determinations.

Apparatus.

The apparatus, a line diagram of which is to be seen in Fig. 1, is constructed of Pyrex glass, and consists essentially of two parts, the reaction flask and the absorption vessel, forming a compact unit.

The reaction flask has not been fundamentally modified. Its capacity is approximately 5 ml and its maximum diameter is slightly less than 1 inch. The side-arm may be constricted somewhat at its point of entry to the reaction flask, although this is not essential. The flask is fitted

with a B 14 groundglass socket and cone, and is connected to the absorption vessel by a short length of glass tubing, at the end of which a thick-walled 1 mm capillary tube is fused. The tip of the capillary is drawn out to form a finer capillary (diameter approximately 0.5 mm).

The absorption vessel consists of three communicating sections separated by two glass discs. These discs are constructed with a hole

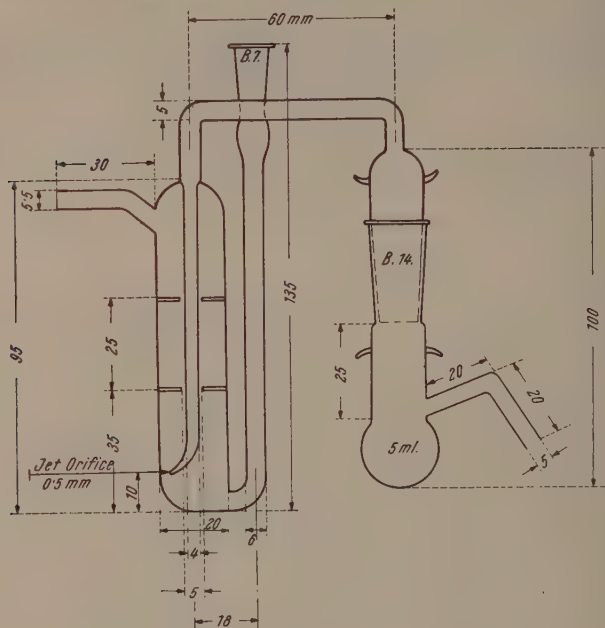


Fig. 1. Reaction Flask and Absorption Vessel.

in the centre through which passes the capillary delivery tube. The holes are of sufficient size to allow an air-lock to be formed and maintained, when the absorption vessel is filled with liquid and air is passed through the apparatus. Filling is effected by means of a glass tube joined to the base of the absorption vessel at a point diametrically opposite the capillary tip. A B 7 socket is joined to the end of the tube, which is stoppered during an actual determination.

The heating unit, a line diagram of which is to be seen in Fig. 2, consists of a Duralumin block, in the top surface of which three depressions are made to accommodate the reaction flasks. The underside is recessed to house a Bray strip heater (150 watts, 230 volts). Temperature check is by thermometer resting in a drilled hole on the top surface.

The block is mounted on asbestos board, through which holes are drilled for cooling purposes. This unit is finally fitted to a box constructed of hard asbestos board which serves as accommodation for a Sunvic Simmerstat temperature control (2,500 watts, 200–250 volts, A. C.) and indicator lamp.

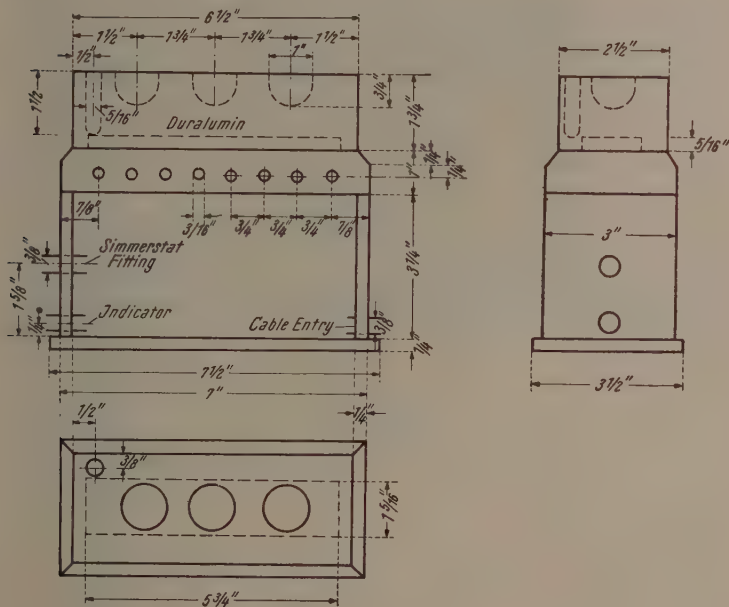


Fig. 2. Heating Unit.

Procedure.

The experimental procedure was, in the main, that outlined by *Vieböck*. Dry, carbon dioxide-free air was obtained by passing air through a soda asbestos U-tube and a bubbler containing concentrated sulphuric acid. The absorption vessel was filled with hydrogen peroxide as described in the original procedure, and, at the completion of a decomposition, was emptied by tipping the liquid through the upper side-arm. Washing-out was easily effected by passing carbon dioxide-free water through the filling tube, blowing any liquid out of the capillary tip, and tipping the liquid through the upper side-arm.

An air-flow rate of 1 bubble per second was maintained during the reaction. The most suitable temperature range for the decomposition

of the sample was 120°–140° C, although good results were obtained up to 165° C.

As in the *Vieböck* method, the passage of halogen is indicated by the liquid in the first, and often the second, compartment of the absorption vessel becoming red. The liquid in the third compartment also becomes red owing to the absorption of carbon dioxide. With continued passage of the halogen, the liquid in the first and second compartments becomes bleached. At the end of the reaction, with all the carbon dioxide removed from the apparatus, the liquid in the third compartment assumes an orange shade.

The contents of the absorption vessel were neutralised as before with a 0.01 N solution of sodium hydroxide, and the solution treated with mercuric oxycyanide and then titrated with standard 0.01 N sulphuric acid. Results were always high, using both the *Vieböck* and the modified apparatus, when the alkali titre was related to halogen content, even when no nitrogen was present in the sample. Accordingly, the oxycyanide procedure, which was originally a control, was used to determine the true halogen content of the sample. A typical selection of results is listed in Table I.

Table I.

	Theoretical Results (%)	Results Obtained (%)
p-chlorobenzoic acid	22.65	22.54 22.62 22.59
p-chloroacetanilide	20.90	20.98 21.12 39.60
p-bromobenzoic acid	39.75	39.68 39.92
p-bromoacetanilide	37.24	37.29 37.14

Acknowledgements.

The apparatus was designed and constructed by Mr. *N. Bradford*, and the heating unit was designed by Mr. *H. Asbury* and constructed by Mr. *W. Duggins*, all of the Technical Staff of this University. The present paper is, indeed, essentially a report by the author of the work of these technicians, to whom grateful thanks are due.

Summary.

The *Vieböck* apparatus for the microdetermination of chlorine and bromine in organic compounds has been modified. A more compact absorption vessel has been designed and an electrical heating device has been included. The mercuric oxycyanide procedure for the deter-

mination of the halide, originally recommended by *Vieböck* for control purposes, is preferred in place of the direct alkalimetric method with which high results are obtained. The apparatus may be used for batch determinations.

Zusammenfassung.

Die von *Vieböck* angegebene Apparatur zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Verbindungen wurde abgeändert. Die Konstruktion des neuen Absorptionsgefäßes ist knapper und fester. Eine passende elektrische Heizvorrichtung wurde angegeben. Die von *Vieböck* nur zur Kontrolle empfohlene Bestimmung der Halogenide mittels Quecksilberoxycyanid ist gegenüber der nur alkalimetrischen Methode vorzuziehen, da letztere zu hohe Resultate ergibt. Der Apparat eignet sich für Serienanalysen.

Résumé.

On a modifié l'appareil de *Vieböck* pour le microdosage du chlore et du brome dans les matières organiques. On propose un récipient à absorption plus compact et on introduit un dispositif de chauffage électrique. On préfère le procédé à l'oxycyanure mercurique pour le dosage de l'halogénure, recommandé à l'origine par *Vieböck* pour des buts de contrôle, à la méthode alcalimétrique directe avec laquelle on obtient des résultats élevés. L'appareil peut être utilisé pour des dosages en série.

Reference.

- ¹ *F. Vieböck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 493 (1932).

Über eine empfindliche Farbreaktion auf einige Ketone.

Von

L. Rosenthaler, Bern.

(Eingelangt am 18. April 1952.)

Schon 1905 berichtete ich über Farbreaktionen¹, die zwischen Ketonen und Vanillin-Salzsäure eintreten. Vier Jahre später machte ich Angaben² über eine Farbreaktion, die von Aceton mit Furfurol bei Gegenwart von Salzsäure gegeben wird. Offenbar sind diese Reaktionen nur Beispiele für allgemein zwischen Ketonen und geeigneten, insbesondere aromatischen Aldehyden eintretende Farbreaktionen.

Die Reaktion zwischen Aceton und Furfurol-Salzsäure wurde später von *Castiglioni*³ zum Nachweis von Aceton neben Formaldehyd und Acetaldehyd in folgender Weise verwendet: Man erwärmt 5 ml der mit 2 g Kaliumcyanid versetzten Lösung und läßt die Dämpfe auf ein Wattebäuschchen einwirken, das mit 2 bis 3 Tropfen 5%iger äthylalkoholischer Furfurollösung und 1 bis 2 Tropfen 10%iger Natronlauge getränkt ist. Nach 2 bis 3 Minuten bringt man das Wattebäuschchen auf ein 2 ml Salzsäure enthaltendes Reagensglas und erwärmt, bis der Chlorwasserstoff durch die Watte entweicht. Bei Gegenwart von Aceton entsteht eine lebhaft orange-rote Färbung. Es kann so noch 0,1 mg Aceton in 5 ml Flüssigkeit nachgewiesen werden.

Man kann aber noch geringere Mengen nachweisen, wenn man in folgender Weise vorgeht: Man läßt die Flüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen 1%iger äthylalkoholischer Furfurollösung und einiger Tropfen Lauge 24 Stunden stehen. Dann säuert man mit Salzsäure an, verdünnt — wenn nötig — mit genügend Wasser, schüttelt mit ein wenig Äther aus und läßt den Äther abdunsten. Der Rückstand gibt mit ein wenig rauchender Salzsäure übergossen eine himbeerrote Färbung. Man kann so in 1 ml einer Verdünnung 1:1000000, also 1γ Aceton nachweisen.

Die Reaktion ist aber für Aceton *nicht* spezifisch. Sie tritt ebenso und mit derselben Empfindlichkeit ein mit Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Cyklohexanon und Methylcyklohexanon.

Methylpentanon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} (\text{CH}_3)_2$, gab in der Verdünnung 1:1000 eine schwache braun-lila Färbung, die aber bei Verwendung von 1 ml einer Verdünnung 1:10000 nicht mehr eintrat.

Handelt es sich nicht um den Nachweis sehr geringer Mengen der diese Reaktion gebenden Ketone, so kann man erstens das Reaktionsgemisch Keton-Furfurol-Lauge weniger lang, z. B. nur zwei Stunden stehen lassen und zweitens den Ansatz, statt ihn nach Ansäuern auszuäthern, unmittelbar über rauchende Salzsäure schichten. Es entsteht dann ein himbeerfarbener Ring. Schüttelt man dann um, so erhält man, wenn genügend Salzsäure vorhanden war, eine ebenso gefärbte Flüssigkeit.

Es ist zwar beim Nachweis geringer Mengen von Ketonen ausgeschlossen, daß die zugesetzte Furfurolmenge ungenügend ist. Es sei aber doch darauf hingewiesen, daß die Reaktion sogar mit Aceton als solchem nicht eintritt, wenn nicht genügend Furfurol vorhanden ist. Offenbar ist mindestens so viel Furfurol nötig, daß sich zunächst Furfuryliden-Aceton bilden kann.

Acetaldehyd kann die Reaktion stören.

Das anzuwendende Furfurol darf natürlich die Reaktion im blinden Versuch nicht geben. Dies ist aber bei den Furfurolen des Handels häufig doch der Fall, da sie ein Keton (nach den Angaben der Literatur Aceton) enthalten können. Ich habe mir ein derartiges, für den Keton-Nachweis unbrauchbares Furfurol dadurch brauchbar gemacht, daß ich es 24 Stunden mit einigen Tropfen Natronlauge stehen ließ und dann destillierte. Zur Verhütung von Irrtümern empfiehlt es sich aber immer, gleichzeitig mit dem Hauptversuch einen blinden Versuch anzusetzen. Eine eventuell eintretende bläuliche Färbung im blinden Versuch ist von der himbeer-roten Färbung der Keton-Reaktionen leicht zu unterscheiden.

Zusammenfassung.

Es wird eine Ausführungsform der bekannten Farbreaktion zwischen Aceton und Furfurol angegeben, mit der man je 1 γ Aceton in 1 ml Flüssigkeit nachweisen kann. Die Reaktion tritt auch noch mit einigen anderen Ketonen ein.

Summary.

A method of applying the familiar color reaction between acetone and furfural is given, which will reveal 1 γ acetone in 1 ml liquid. The reaction occurs also with several other ketones.

Résumé.

On donne un mode opératoire pour la réaction colorée bien connue avec l'acétone et le furfurol qui permet de rechercher 1 γ d'acétone dans 1 ml de liquide. La réaction se forme aussi avec quelques autres cétones.

Literatur.

¹ L. Rosenthaler, Z. analyt. Chem. 44, 295 (1905).

² L. Rosenthaler, Z. analyt. Chem. 48, 165 (1909).

³ A. Castiglioni, Ann. chim. applicata 81, 157 (1941); Chem. Zbl. 1941, II, 3104.

Laboratorio chimico della facoltà di economia e commercio
dell' Università, Bologna.

Die Bestimmung der Haarfarbe mit dem Spektrophotometer von Beckman.

Von

W. Ciusa.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. April 1952.)

Zur Bestimmung der Haarfarbe benützt man seit langer Zeit empirische Farbskalen, die aus willkürlich aneinandergereihten Mustern bestehen¹, ähnlich den bekannten Systemen von Ostwald² und Munsell³. Alle

Systeme, die sich mit einem Vergleich der Haarfarbe mit einem willkürlichen Standard begnügen, können jedoch nur zu einer qualitativen Wertung führen, die noch dazu subjektiv ist, ohne die Farbe wirklich zu definieren. Außerdem ist es sehr schwierig, Unterschiede von Farben mit sehr geringer Helligkeit, die gewöhnlich als „schwarz“ oder „dunkel“ bezeichnet werden, festzustellen. Deshalb muß gerade bei der Haaruntersuchung jede subjektive Methode zu völlig unzureichenden Resultaten führen. Es wurde bereits versucht, die Haarfarbe mittels komplizierter spektrophotometrischer Apparate

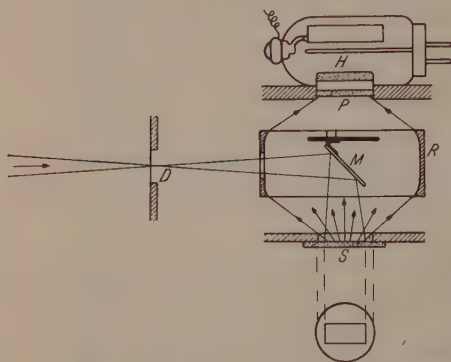


Abb. 1. Der aus *D* austretende monochromatische Lichtstrahl wird vom Spiegel *M* auf die Probe *S* geworfen. Das diffuse reflektierte Licht wird vom Spiegel *R* gesammelt und durch das Milchglas *P* in die Photozelle *H* geworfen.

objektiv festzulegen⁴: die Farbskala von Fischer¹ wurde von Frassetto mittels des Photometers von Haschek nach dem Dreifarbenverfahren vermessen und die Resultate im Farbdreieck von König und Dieterici eingetragen⁵. Diese Untersuchung hat gezeigt, daß die Farben der

Fischerschen Skala ohne irgendeine Beziehung zu den physikalischen Größen der einzelnen Farbstufen aneinandergereiht sind.

Daraus ergab sich die Notwendigkeit, eine eindeutige Definition der Haarfarbe auf der Basis objektiver Messungen zu suchen. Wir verwendeten zu diesem Zweck das Spektrophotometer von *Beckman* mit der Einrichtung zur Messung der Reflexion fester Proben. Die erhaltenen

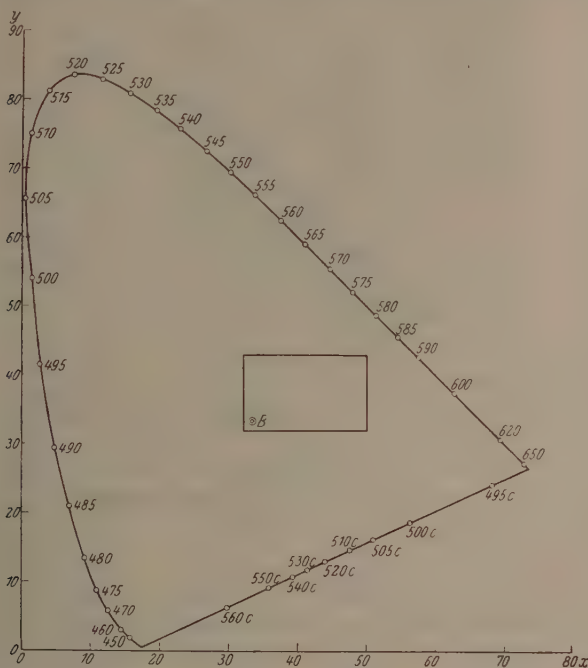


Abb. 2. Farbdreieck nach den Vorschriften der Internationalen Beleuchtungskommission. Das Rechteck zeigt das Gebiet, in welches alle untersuchten Haarproben fallen. Dieses Gebiet ist in Abb. 3 vergrößert dargestellt.

Resultate haben zu einer rationellen Einteilung der Haare auf der Grundlage leicht kontrollierbarer und reproduzierbarer Werte geführt.

Das Untersuchungsmaterial bestand aus 56 Proben von Frauenhaar, die am Hinterkopf entnommen worden waren. Die Messung wurde in der Mitte des Haarbüschels ausgeführt, das, von einem Kartonrahmen niedergehalten, eine möglichst ebene Oberfläche von 4 cm² ergab, deren Farbe mit einer Magnesiumoxydplatte nach den Vorschriften der Internationalen Beleuchtungskommission⁶ verglichen wurde. Die Reflexion des Magnesiumoxyds wurde für alle Wellenlängen gleich 100 gesetzt. Die apparative Anordnung ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Für

jede Probe wurde die prozentuale Reflexionskurve zwischen 400 und 750 $m\mu$ in Abständen von 10 $m\mu$ festgelegt. Diese Kurvenwerte wurden nach den Vorschriften der Internationalen Beleuchtungskommission⁷ in das Dreifarbensystem übertragen. Die vorherrschende Wellenlänge und die Sättigung werden augenfälliger im Farbdreieck dargestellt (Abb. 2 und 3). Man erkennt dann klar, daß sich Farben, die subjektiv der

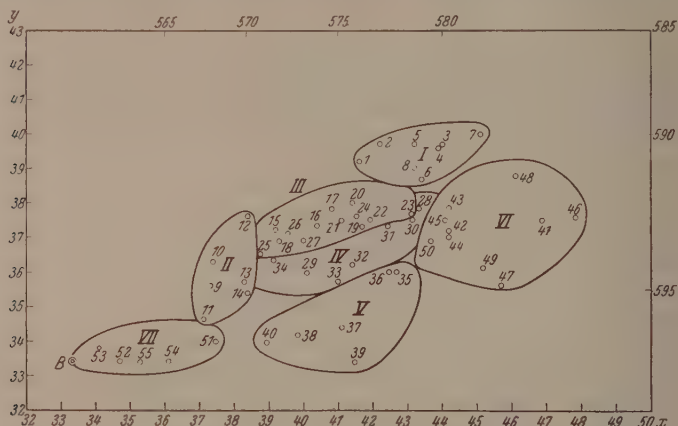


Abb. 3. Vergrößerung des in Abb. 2 eingetragenen Rechteckes. Die sieben Zonen charakterisieren die Haarfarben:
I blond; 2 hellkastanienbraun; 3 kastanienbraun; 4 dunkelkastanienbraun; 5 dunkelrot; 6 rot; 7 braun und schwarz. Die fortlaufenden Nummern der Meßpunkte beziehen sich auf die Nummer der einzelnen Proben in Tab. 1.

gleichen Farbtonung angehören, in bestimmten Gebieten des Farbdreiecks gruppieren. Wenn man also die Haarfarben in folgende Gruppen unterteilt:

- I blond,
- II hellkastanienbraun,
- III kastanienbraun,
- IV dunkelkastanienbraun,
- V dunkelrot,
- VI rot,
- VII braun und schwarz,

so findet man, daß diese Farbgruppen im Farbdreieck gut definierte Gebiete einnehmen. In Abb. 3 sind diese Farbgruppen und die ihnen zugehörigen Gebiete mit denselben Ziffern bezeichnet wie in der vorstehenden Aufzählung. Diese Gebiete des Farbdreiecks definieren die Haarfarbe in einer rationelleren Weise als die bisher angewendete Methode.

Tabelle 1.

Nr.	x	y	λ in $m\mu$	Sättigung σ %	Helligkeit H %
-----	-----	-----	---------------------	-------------------------	-------------------

I. Blond.

1	0,416	0,392	583	41,6	22,05
2	0,422	0,397	583	45,0	17,62
3	0,440	0,397	585	51,0	12,91
4	0,439	0,396	585	51,0	12,00
5	0,432	0,397	584	48,4	8,64
6	0,434	0,387	586	46,7	6,56
7	0,451	0,400	586	55,0	5,79
8	0,432	0,390	586	47,0	5,37

II. Hellkastanienbraun.

9	0,373	0,356	585	20,6	25,40
10	0,374	0,363	583	21,0	18,54
11	0,371	0,346	592	15,1	16,44
12	0,384	0,376	585	24,8	16,00
13	0,383	0,357	587	22,4	14,12
14	0,384	0,354	588	21,6	10,19

III. Kastanienbraun.

15	0,392	0,372	585	28,9	14,27
16	0,404	0,373	586	33,6	12,52
17	0,408	0,378	585	37,0	10,56
18	0,393	0,369	585	27,6	9,23
19	0,417	0,373	587	38,0	9,02
20	0,414	0,380	585	38,8	7,55
21	0,411	0,375	586	35,4	7,30
22	0,419	0,375	587	39,9	6,38
23	0,431	0,377	587	40,0	6,34
24	0,415	0,376	586	36,4	5,90
25	0,387	0,365	584	26,0	4,32
26	0,395	0,371	585	29,6	4,30
27	0,400	0,369	587	30,0	3,45

IV. Dunkelkastanienbraun.

28	0,433	0,379	588	43,6	5,94
29	0,401	0,360	589	28,2	4,85
30	0,431	0,376	587	44,0	4,29
31	0,424	0,373	588	48,2	4,26
32	0,414	0,362	592	33,0	3,24
33	0,410	0,357	591	31,2	3,06
34	0,391	0,364	590	24,0	2,77

(Fortsetzung der Tabelle I.)

Nr.	α	γ	λ in $m\mu$	Sättigung σ %	Helligkeit H %
-----	----------	----------	---------------------	-------------------------	-------------------

V. Dunkelrot.

35	0,427	0,360	594	37,0	3,38
36	0,425	0,360	593	36,0	3,35
37	0,411	0,344	598	26,0	2,37
38	0,398	0,342	598	22,4	2,22
39	0,415	0,333	616	25,0	1,98
40	0,389	0,340	600	19,6	1,87

VI. Rot.

41	0,469	0,375	593	56,6	5,70
42	0,442	0,372	590	44,0	5,35
43	0,442	0,379	588	46,0	4,92
44	0,442	0,370	592	43,5	4,31
45	0,441	0,375	590	44,0	4,00
46	0,478	0,376	593	57,5	3,90
47	0,457	0,356	598	48,0	3,80
48	0,461	0,388	588	55,0	3,75
49	0,452	0,361	595	43,0	2,90
50	0,437	0,369	591	42,0	2,78

VII. Braun und schwarz.

51	0,375	0,340	594	16,8	2,14
52	0,347	0,332	600	4,2	2,07
53	0,342	0,338	585	4,1	1,90
54	0,361	0,332	618	7,8	1,62
55	0,353	0,332	615	5,8	1,58
56	0,333	0,334	schwarz	0,0	1,50

Alle in einem bestimmten Gebiet enthaltenen Punkte weichen hinsichtlich Sättigung und vorherrschender Wellenlänge nur wenig voneinander ab. Um in jedem Gebiet auch der Helligkeit Rechnung zu tragen, sind die Meßpunkte fortlaufend im Sinne abnehmender Helligkeit numeriert, das heißt fortschreitend von den „hellen“ gegen die „dunklen“ Farben.

Die auf Grund dieser Untersuchung von 56 Haarmustern vorgeschlagene Einteilung der Haarfarben in sieben Typen beruht somit auf der Zugehörigkeit der einzelnen Typen zu einer definierten Zone des Farbdreiecks und wird aus den chromatischen Daten der spektrophotometrischen Reflexionsmessung abgeleitet. Das heißt praktisch, daß man durch Bestimmung dieser Daten die untersuchte Haarprobe einem der definierten Gebiete zuordnen kann und daß daher die Möglichkeit besteht, unabhängig von Zeit und Raum eindeutige und vergleichbare Resultate zu erhalten. Außerdem bietet diese Methode den Vorteil rascher Durch-

föhrbarkeit, der mit anderen Hilfsmitteln bisher nicht gegeben war. Die spektrophotometrische Bestimmung dauert 20 Minuten und die Umformung in Daten des Farbdreiecks 40 bis 60 Minuten.

Zusammenfassung.

Zur Messung der Haarfarbe wird die Anordnung zur Reflexionsbestimmung am Beckman-Spektrophotometer empfohlen. Die ermittelten Reflexionskurven werden nach den Vorschriften der Internationalen Beleuchtungskommission in Werte des Farbdreiecks umgerechnet. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß die angewandte Technik zur eindeutigen Kennzeichnung der Haarfarbe geeignet ist.

Summary.

The arrangement for the determination of reflection on the *Beckman* spectrophotometer is recommended for measuring the color of hair. The determined reflection curves are calculated into values of the color triangle according to the instructions of the International Lighting Commission. The results obtained show that the technique used is suitable for the reliable characterization of the color of hair.

Résumé.

Pour la détermination de la couleur des cheveux, on recommande le dispositif utilisé pour la détermination de la réflexion avec le spectrophotomètre de Beckman. Les courbes de réflexion obtenues seront traduites, d'après les données de la Commission internationale d'éclairage, en valeurs du triangle des couleurs. Les résultats obtenus montrent que la technique employée convient pour caractériser exactement la couleur des cheveux.

Literatur.

¹ Vgl. z. B. *E. Fischer*, Farbreihe von künstlichen Haaren, Franz Rosset, Freiburg i. Br.

² Symposium on the Ostwald Color System, *J. Opt. Soc. America* **34**, 353 (1944).

³ *Munsell*, Book of Color, Munsell Color Company, 10 East Franklin Street, Baltimore.

⁴ *Gardner und McAdam*, *Amer. J. Physiol. Anthropol.* **183**, 201 (1934).

⁵ *F. Frassetto*, Direktor des Anthropologischen Instituts der Universität Bologna, private Mitteilung.

⁶ *A. C. Hardy*, Handbook of Colorimetry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1936.

⁷ *W. Ciusa und G. Nebbia*, *Pittura e vernici*, **5**, 243 (1949). — *R. M. Evans*, An Introduction to Color, J. Wiley and Sons, Inc., New York 1948. — *W. Ciusa und G. Nebbia*, Standardisation anthropologique synthétique, Bologna, **13—19**, 141 (1943—49); *Chim. e ind.* **31**, 228 (1949).

Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro,
Brasil.

Microanalysis and Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*.

By

Fritz Feigl,

(Translated by *Ralph E. Oesper*, University of Cincinnati.)

(Received April 30, 1952.)

At its beginning and for a long time thereafter, the objective of microanalysis was the successful testing and analysis of small quantities of a sample with the same certainty and accuracy as is possible with macro procedures, which assume the use of quantities 100 to 10000 times as large. There is a frequent tendency to suppose that this problem can be solved only by a quasi-parallel shift of macro-into micromethods, i. e., by refining the apparative aids. That this is not true in general is shown by the earliest procedure of qualitative microanalysis, namely the use of chemical microscopy founded by *Behrens*. Here it is not merely the linear magnification through which the production of a precipitate is ascertained under the microscope, but rather use is made of the recognition of definite crystal forms. Consequently, the development of this method required that all factors which assure the production of characteristic crystal forms be taken into account in precipitation reactions, in other words, the regular growth of the initial small crystals. These are effects of the production and growth of nuclei, i. e. of factors which are given no consideration when precipitations in qualitative analysis are carried out on a macro scale. In micro-gravimetry, the introduction of the microbalance and the ingenious diminution of the apparative aids have undoubtedly been the basis of all the subsequent development. However, an additional factor was the laborious detection and effective elimination, so far as possible, of all the sources of error which arise in the course

* Presented before the Division of Analytical Chemistry, Symposium on Microchemistry, American Chemical Society, New York City, September 6, 1952.

of the requisite analytical operations. The reason is that errors which may be tolerated to certain extents in macroanalysis must be averted in microanalysis. The classic studies by *F. Emich* and *F. Pregl* have become fundamental models in this respect, while a leading role in the further development of the theory and practice of microgravimetry has been taken by a number of outstanding microanalysts.

The technique of working with small amounts of material has not remained confined to chemical microscopy and microgravimetry. Carried over into titrimetry, colorimetry and gas volumetry, and refined, it has accomplished much as shown by the recent work of *Kirk*⁴⁸. *Kofler*⁴⁹ has called upon the determination of physical constants of organic compounds (melting points, eutectic points, etc.) in crystal aggregates or even of single crystals, under the microscope, for identifying or testing the purity of organic substances. Furthermore, the technique of working with small amounts has been introduced into inorganic and organic⁵⁵ preparative chemistry. The successes of atomic research would not have been possible without the high state of development of the microtechnique, which likewise has been most useful in biological research.

Great advances have been secured by transposing the macromethods of chemical analysis to the microscale with the aid of refinements in the apparatus, and the steady stream of publications demonstrates that still further improvements and new applications are certainly possible. Nevertheless, the use of micromethods of this kind cannot lead to the solution of all microanalytical problems. A limitation is set by the absolute quantity of the material that enters into the analytical operation. If the material to be detected or determined is presented at such high dilution, or is admixed with so much other material that a macromethod proceeding from a sample of the usual size for this determination does not lead to the goal, then nothing will be accomplished by a parallel shift from the macro to the micro. In such cases, the operator is faced with an entirely different microanalytical problem, namely (to use *Emich's* designation) with "the search for traces". For many years, little time or attention was given to the detection of traces. However, ever since it has been recognized that traces of materials play a large role in biological processes and in the behavior of industrial materials, their unquestionable detection and their accurate determination have become very important. It can now be safely asserted that trace analysis⁶⁰ has become the most important part of microanalysis in routine work and research.

Spot test analysis¹⁵ has played an important part in the development of microanalysis which is directed to the search for traces, and in the development of this field itself. Although the *Marsh-Liebig* arsenic test and the *Beilstein* halogen test, etc., long ago proved that small amounts or even traces can be detected without the technique of chemical microscopy,

spot test analysis has shown that new roads to the goal can be opened by making extensive use in qualitative microanalysis of highly sensitive reactions. For the development of spot test analysis, it was necessary not only to realize familiar tests in the form of drop reactions on porous and nonporous media and on reagent papers, but also to seek improvements and to discover new sensitive and unequivocal tests. In the efforts along this line, spot testing departed from sole reliance on certain preferred types of reaction, in that it not only called upon organic reagents to the widest extent, but in addition made use of catalysis reactions, induced reactions, capillary separations, solid reagents, etc. Thus, going beyond its own limits, it has smoothed the path in analytical chemistry for an unprecedented liberalism in the use of chemical reactions, particularly when it is recalled that detection methods frequently become the basis of determination methods that are developed subsequently. A result of this liberalism is that the stock of methods of analytical chemistry, one of the oldest divisions of chemistry, has grown more in the past 20 years than in all its previous history. Although it is probable that analytical chemistry would have increased its arsenal without receiving an impulse from spot test analysis, such an impulse can undoubtedly be seen in the preferential analytical utilization of chemical reactions on the basis of what are now designated as specificity, selectivity and sensitivity. This viewpoint led to a serious consideration of the problem as to how the effects of specificity, selectivity and sensitivity arise, i. e., what factors play a role here in either the positive or negative sense. This task has been undertaken by the *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*.

We wish to emphasize at the start that this special field of chemistry is neither absolutely new, nor can it satisfy too extensive expectations. Much comprehensive material can be found in the literature of analytical chemistry, which contains not merely the description of procedures but also a treatment of the scientific background of certain procedural details which contribute to specificity, selectivity and sensitivity. However, publications in the fields of inorganic, organic, colloid and photochemistry, etc. likewise contain important statements. Unfortunately, that which we seek and strive for, namely the foundations of specificity, selectivity and sensitivity are seldom in plain view. Important facts and observations are often presented as apparently unimportant items, sometimes even as footnotes. Frequently it is the interpretation by the author of a paper, or by other authors in later papers on the same or a similar subject, which leads to interesting and important conclusions or stimulates new experiments. Consequently, when going through the literature, it is not permissible to be content with abstracts; the original papers must be studied, and not only the recent ones but those published many years

ago. As to the utilization of the collected material, consisting chiefly of experimental facts, it must be stated that we are not yet capable of deducing the laws, which would enable us to discover reliable and sensitive detection and determination methods, while seated at our desks. What the chemistry of specific, selective and sensitive reactions can accomplish at present is to facilitate the overview of a province of chemical analysis which is undergoing constant growth; by providing new viewpoints it can widen and deepen the scientific foundations of chemical analysis; it can provide the researcher in the analytical field with reference points and guiding principles. Papers on analytical chemistry very often contain findings and indicate problems which are highly important to various other fields of chemistry. To record such items is also one of the functions of the chemistry of specific, selective and sensitive reactions and this fact demonstrates that it is entirely wrong to view analytical chemistry as nothing higher than a servant of the rest of chemistry. There are close relationships between scientifically conducted microanalysis and the chemical specificity, selectivity and sensitivity. The bounds of a lecture do not permit a full discussion of these connections, and it would be necessary to repeat much that is set forth elsewhere¹⁶. Therefore, only two aspects have been selected for discussion here. Retrospectively and prospectively they illuminate the usefulness of studying the chemistry of specific, selective and sensitive reactions as regards the practice of microanalysis and research in that field.

Consideration of the problems of the chemistry of specific, selective and sensitive reactions requires that appropriate designations be used for certain areas, procedures, characteristics and so on. It turns out that important terms are lacking and furthermore many names, including some which have come to be key-words, cannot withstand critical examination. For instance, the familiar term "microchemistry" apparently was derived from "microchemical study". It is entirely logical to regard as microchemical work that which *Benedetti-Pichler*⁸ has recently fittingly referred to as the "micro-technique of general chemical experimentation". This micro-technique has proved extremely useful for preparative chemistry, for experiments to determine the occurrence of certain chemical changes, for demonstration experiments, in analytical studies; as has been shown by actual experience, it is even decisive in the solution of certain problems. Nonetheless, this extensive and significant application of the micro-technique, whose founding and development are scientific accomplishments of high order, cannot be stipulated as a necessary factor in the existence of a separate province of chemistry which bears the name "microchemistry". All special provinces of chemistry justify their existence either by dealing with certain groups of material or with special phenomena and regularities. A special field of microchemistry would

exist even if it were concerned merely with phenomena and modes of behavior different from those dealt with by "macrochemistry". However, this is not the case, and therefore the term "microchemistry" is just as erroneous as the familiar designation "technical chemistry", which eventually was replaced by "chemical technology". It is assuredly not necessary to emphasize that a criticism of the term "microchemistry", which was introduced by *Emich* and *Pregl*, by no means implies a criticism of their great achievements. Their honorable names are in truth not bound up with a terminology, but rather with pioneer studies that led to the founding and growth of a microtechnique which has become enormously important to almost all branches of chemistry, and which has also provided the impulse for opening new approaches to the detection and determination of small quantities of material*.

It is characteristic for the relative novelty of the region treated in the chemistry of specific, selective and sensitive reactions, that the now familiar designations "specific", "selective", "sensitive" entered the analytical terminology at a rather late date. Before 1923 there was no uniform definition of the sensitivity of a test. Not until quantity and concentration sensitivities were differentiated and the corresponding appropriate numerical values of detection limits and limiting concentrations were introduced was the matter clarified⁴⁴. The terms for specificity and selectivity of reactions and reagents go back to a proposal offered in 1936 by the International Committee on New Analytical Reactions and Reagents (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Various proposals have been made⁴² to substitute logarithmic expressions for detection limits and limiting concentrations. These would be analogous to p_H and the corresponding values for solubility products and equilibrium constants. Such transformations easily give the impression that numerical values for the sensitivity of a reaction are something that is characteristic of it. This is not the case by any means. More than 40 years ago, *Böttger*⁷, in a study that was very important with regard to reaction sensitivity, showed that the sensitivity of precipitation reactions does not stand in direct relation to the solubility product of the solid product, but that the decisive fact is the special discernibility

* It may be assumed that the Analytical Section of the International Union of Chemistry, will take some stand with respect to the reservation advanced here. It would also be desirable if a decision were reached regarding the boundaries between macro-, semimicro-, micro-, and ultramicro methods of chemical analysis, for which there is at present no agreement. It would be necessary to note that the detectability of definite quantities of material would be of primary significance for this bounding of the various provinces. *Kirk* (op. cit.) has recently defended this standpoint with respect to quantitative determinations. A corresponding extension for qualitative tests seems a logical next step.

of the formation of a precipitate. It is now known, and it is one of the functions of the chemistry of specific, selective and sensitive reactions to emphasize this fact, namely that an analytically useful, stoichiometrically definable reaction, even after it has been completed, is encompassed by a series of partial processes, which are known as: supersaturation, nuclear formation, nuclear growth, sol formation, coagulation, transformation of amorphous into crystalline materials, recrystallization, adsorption. These processes, which occur to different extents in dependence on the experimental conditions, even in solutions which contain nothing but the material to be detected or determined and an appropriate reagent, determine the reaction picture, i. e., the form species and dispersion of precipitates, the color intensity, etc. This is why the same reaction carried out in several milliliters, in macro- or microdrops, on porous or nonporous substrates, with dissolved or solid reagents, sometimes exhibits wide differences in sensitivity. Characteristic instances are: the detection of manganese through the production of autoxidizable $\text{Mn}(\text{OH})_2$ and conversion of benzidine to benzidine blue; the detection of cadmium by precipitation of red $[\text{Fe}(\alpha, \alpha\text{-dip})_3][\text{CdI}_4]$. Conducted as spot tests²⁴ on filter paper, both of these tests have an excellent sensitivity (detection limit $0.15 \gamma \text{ Mn}$; $0.05 \gamma \text{ Cd}$). In contrast, the same reactions carried out as spot tests on porcelain or in test tubes are completely insensitive. These are characteristic examples of the fact, first correctly observed by *Pavelka*⁵⁷, that the surface of paper and quite generally interfaces can play an important role in the way a reaction takes place. Recently *West* and *Hamilton*⁶⁸ proved that the detection limits of spot reactions, which in other respects are carried out in quite similar conditions, may vary by powers of ten depending on the type of paper used. These statements will suffice to show that identification limit and limiting concentration are not characteristic constants of reactions, which form the basis of certain tests, but rather that the procedure employed and the reaction milieu play a decisive part.

A far greater influence is exerted by the reaction milieu when certain materials are to be detected or determined in the presence of other materials, i. e. in actual analytical practice. The designation specific and selective reaction (reagent) is intended to indicate that a detection or determination procedure and the action of the appropriate reagent is confined to a single material or a limited number of materials. Consequently, it would be more correct to refer to analytical specificity or analytical selectivity, because it is not solely a matter of restricting a reactivity, but rather the possibility of making analytical use of it. This point can be illustrated by the behavior of dimethylglyoxime. Apart from the fact that this dioxime forms soluble colorless alkali salts, and hence reacts with caustic alkalies, it forms colored salts with Ni^{2+} , Pd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Bi^{3+} and Cu^{2+} .

Some of these products are soluble in water, and they are of various structures⁶⁴. Accordingly, the reactivity of dimethylglyoxime, as exhibited in its ability to form salts, is selective. When analytical use is made of this salt-forming ability, it is found that Pd-ions are the only ones which form a precipitate in mineral acid solution; hence specificity is shown in this case. In acetic acid or ammoniacal solution, only Ni- and Pd-ions react with this reagent to produce a precipitate, whereas Co- and Cu-ions form soluble colored salts. Accordingly, selectivity is exhibited here, and even this may be subdivided if precipitate formation is viewed as a characteristic feature. Another example showing that reactivity may not be taken as identical with specificity and selectivity is provided by the behavior of rubeanic acid toward Cu-, Co-, and Ni-ions. Rubeanates of various colors are formed in acetic acid and ammoniacal solution⁵⁹, and therefore the salt-forming ability of rubeanic acid might be termed selective. Nevertheless, in spot test analysis, it is possible with this reagent to detect Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} specifically, within wide limits, even though they are present together, if use is made of the capillary spreading that occurs when a drop of solution containing Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} is placed on filter paper impregnated with rubeanic acid. The rubeanates are fractionally precipitated in three distinct zones³⁴. Selective salt-formation can be utilized for specific tests by separating the reaction sites of similarly reacting cosolutes. This principle is now so widely applied in chromatography that this form of adsorptive separation of cosolutes has become the ideal province for the use of selective and sensitive reactions for specific micro-tests and even determinations.

The foregoing examples were chosen to show that the reaction conditions must always be taken into account when characterizing the analytical field of applicability of a test or determination. Accordingly, the same applies to the specificity and selectivity of a test as to its sensitivity: the underlying chemical reaction is a necessary but not a sufficient condition for the production of specificity, selectivity and sensitivity. With reference to analytical utilization and appraisal of a reaction it is necessary therefore to take into account the appropriate reaction milieu. In view of the many ways in which the latter may vary because of dilution, change of pH , temperature, nature and quantity of cosolutes, as well as the variation in the manner of adding the reagent, it is apparent that a labyrinth of possibilities may confront us. Fortunately, the factors which affect specificity, selectivity and sensitivity are not equal in potency; gradations occur and sometimes the operator can regulate matters by means, for example, of pH changes, fractional precipitation, masking. It should be noted that there are very few instances of completely unequivocal reactions. In certain concentration ranges, mostly in dilute solutions, interferences due to accompanying materials are most strongly in evidence.

This fact is of special importance in trace analysis. *Schoorl*⁶¹ was the first to take account, in tests conducted by means of chemical microscopy, of the so-called "limiting proportion", i. e., the minimum quantity which can still be detected in the presence of a given amount of an (apparently indifferent) accompanying material. The importance of the establishment of limiting proportions in micro tests of all kinds needs no special emphasis here, nor do interferences need to be stressed therefore, even though comprehensive statements regarding these factors are often entirely absent, particularly in older publications. *West*⁶⁶ has attempted to characterize interferences in spot tests by means of definite designations but no nomenclature that is generally satisfactory has been worked out as yet.

In addition to well entrenched terms, which can be retained with certain reservations, there are also designations which, since they are undue generalizations, should be avoided. Thus "complexing" is often used and identified with the "masking". This practice is indefensible for several reasons. The masking of reactions — often accompanied by suitable p_H adjustment — has now become one of the most important aids in securing selectivity in tests and determinations, in fact it sometimes elevates selectivity to specificity. Consequently, it is imperative to define masking correctly and to differentiate the various kinds of masking¹⁷. Criticism can also be directed against the statement, so often encountered in the analytical literature, that the inner complex compounds, whose formation is so frequently utilized in specific, selective and sensitive micromethods, are distinguished by exceptional insolubility, stability against chemical attack, color intensity, and solubility in organic liquids. These statements were fairly valid in the first decade of this century when analytical use of inner complex compounds was first introduced. However, at present, when the search for analytically useful organic reagents has led to the discovery of far more inner complex compounds than resulted from preparative researches, this characterization no longer holds and a correction has become imperative²⁷. The criticism against undue generalizations levelled from the standpoint of the chemistry of specific, selective and sensitive reactions is by no means merely formal in nature; it can bring to light problems and set experimental studies going, which are of interest to analytical and other special fields of chemistry. Thus, the revelation of the various types of masking has contributed to studies of masking agents and also to the analytical employment of the removal of masking (demasking). Interesting examples are provided in the recent literature^{32, 8}. When it was found that some inner complex compounds dissolve in organic liquids while others are insoluble, and that hydrophobic and hydrophilic groups in the molecule play a part in determining these solubility characteristics, it was also emphasized that

there have been no systematic quantitative studies of the solubility of metallo-organic compounds in organic liquids and solvent mixtures. This is a very striking fact, especially when contrasted with the abundance of carefully executed measurements of the solubility of inorganic compounds. Solubility measurements of metallo-organic compounds in organic liquids, which are immiscible with water, are not only of analytical importance with regard to identification tests and colorimetric determinations, which involve a collection of solid reaction products by extraction¹, but such measurements can also be expected to yield interesting insights into the chemism of solubility processes. Similarly, analytical research is interested in the constitutional factors that contribute to the color of inner complex compounds in visible and ultraviolet light. Moreover, it may be expected that the new experimental material concerning these compounds discovered by analytical studies and gathered together in the chemistry of specific, selective and sensitive reactions, will prove of value in the question for relationships between color and constitution.

Thermogravimetry, an extremely interesting analytical method, that has been initiated and developed by Duval¹⁴ can also be logically surveyed from the standpoint of the chemistry of specific, selective and sensitive reactions. The balance employed here was originally constructed for corrosion determinations¹⁰. The changes in weight undergone by precipitates when they are gradually heated are automatically recorded. Characteristic curves showing the dependence of the weight changes on the temperature are obtained; they are called thermolysis or pyrolysis curves by Duval. In their horizontal portions, these heating curves show the temperature intervals over which constant weight prevails, whereas the bent parts of the curves indicate the temperature regions where dehydrations, decompositions, oxidations, etc. occur. Therefore, these heating curves indicate within which temperature limits there is a prospect of dehydrating precipitates or bringing about such other changes that usable weighing forms result. It must be stressed that though these curves are entirely valid for the thermogravimetric determinations based on them, yet they may not be regarded as an absolutely universally valid criterion as to the methods of drying or heating in which the usual gravimetric determinations should be conducted in order to arrive at proper weighing forms. The curves provide a picture of the kinetics of the dehydration etc. under the conditions of the thermobalance, i. e., under slow elevation of the temperature. However, these conditions are not identical with the rapid drying of precipitates in an oven heated to a particular temperature. With slow heating, sluggish processes such as hydrolytic decompositions by adsorbed water, thermal decompositions of metallo-organic compounds due to dehydration, condensation, decarboxylation, etc., may

occur to far greater extents. This doubtless is why in thermogravimetry the heating curves of certain precipitates show the latter to be useless, while in the old established practice of gravimetry these same compounds have yielded uniformly correct values. With these limitations, there can be no denial of the great prognostic value of heating curves but, to repeat, their value must not be exaggerated. On the other hand, the chemistry of specific, selective and sensitive reactions is in duty bound to point out that the purely analytical abstracting in the various abstract journals does not do justice to the full significance of the *Duval* studies. The heating curves frequently give highly interesting insights into the transformations of substances, or the formation of materials during the heating of solids, which are missed entirely if only the initial and final products are considered. It may be anticipated with certainty that the heating curves of mixtures of solids will give indications of the occurrence of eventual reactions. Moreover, the pyrolysis curves of purely organic compounds can be expected to reveal what parts of the molecule are the sites of fissions, cleavages, condensations, etc. This information will be of value in characterizing organic compounds, in differentiating isomers, and in distinguishing artificial substances, such as plastics³. The *Duval* papers show that researches, which proceed from analytical problems, can lead to results that go far beyond the original goal and are of value for other fields of chemistry.

The critically arranged material gathered together by specific, selective and sensitive chemistry has not only brought findings into their proper relationships, but slightly known or even entirely new relationships have been uncovered. Possibilities of analogies came to light and, last but not least, attention was called to analytical procedures, whose chemical backgrounds had been interpreted either incorrectly or not at all. In this area, the descriptive and constructive functions of the chemistry of specific, selective and sensitive reactions have points in common. Review and revision of familiar procedures as well as the discovery of new methods of detection and determination are important objectives in the development of chemical analysis.

The success of using the viewpoints of specific, selective and sensitive chemistry in research studies of this type can be illustrated in many ways. For example, consideration of the activity of certain groups is indispensable to the search for organic precipitation-, color-, and masking reagents. The available material^{12, 65} is now voluminous enough to provide the investigator with definite guiding principles. This is evidenced by a series of interesting papers published in recent years^{13, 43, 52, 46, 56, 4}. It was pointed out in 1931²⁶ that microanalytical objectives can be reached through catalysis reactions since catalytic acceleration is often produced by traces of certain materials and the effect is confined to definite reaction

systems. The past 20 years have seen so many comprehensive studies along this line that tests based on catalysis reactions now play an important role in microanalysis⁶⁷. For many years, reaction anomalies, or to use *Kolthoff's*⁵⁰ apt designation "deviations of stoichiometry", were regarded solely as undesired effects. The broad viewpoint espoused by specific, selective and sensitive chemistry is responsible for the analytical employment of these deviations. Excellent examples are: a) the observation by *Wohlers*⁶⁹ that barium sulfate precipitated from a solution containing permanganate is tinted violet was developed into a spot test for Ba^{2+} and SO_4^{2-} ions^{30, 70}; b) a sensitive test for native albumin with tetrabromphenolphthalein ester²⁹ is based on the so-called protein error in acid-base titrations.

Among the phenomena, whose great analytical importance is brought to the fore by the chemistry of specific, selective and sensitive reactions, are the reactions of solids, portions of whose surfaces participate actively in certain cases. They belong in the class of topochemical reactions, whose special position according to *Kohlschütter* (the coiner of this term) is due to the fact that the reaction site is known and exerts an influence both on the course of the reaction and on the properties of the reaction products. *Kohlschütter* devoted particular attention to such reactions within the bounds of his studies⁴⁰ of the genetic formation of material, i. e., concerning the influence of the formation environment on the properties of materials. Since the analytical utilization of chemical reactions usually is attached to certain characteristics of the reaction products, it is apparent that consideration of the effects of the genetic formation of a material, such as the form species of precipitates and their aging, false equilibria, etc. would necessarily be a part of the chemistry of specific, selective and sensitive reactions¹⁸. Topochemical reactions constitute the basis of fusion disintegrations, which have long been among the widely used procedures of chemical analysis. In these, a fusible reagent or a mixture of fusible reagents is made to react in great excess with a powdered solid, which does not melt at the reaction temperature, and whose surface is constantly laid bare by the formation of a reaction product which is soluble in the melt. After considering these circumstances and also noting that almost all inner complex compounds are quite soluble in the melts of their respective inner complex formers³⁵, it became logical to test the action of molten 8-hydroxyquinoline (oxine) on the non-fusible oxides of metals which form oxinates. It was found that all metal oxides (as well as most metal salts) are readily convertible into the respective oxinates. This finding made possible sensitive and selective tests for iron and vanadium³¹, since the oxinates of only these metals are deeply colored. Consequently, it may confidently be expected that other organic reagents which melt at low temperatures can be used similarly in the form of topochemical fusion reactions.

It is interesting that the following consideration, although selfevident, has not found general attention, namely that if a fusion reaction is possible at all, it must proceed independent of the quantities of the fusible reactants. This signifies that in analytical fusion reactions it is by no means necessary to produce a visible melting, as has hitherto been assumed. The truth of this statement, which conforms to the interesting lithium test of *Young and Steward*⁶³, is easily proved. Another epyto melting reaction was recently observed³⁸. If manganous sulfate is dehydrated in a crucible, the residue remains unchanged when heated in air to 940°. If, however, a drop of alkali nitrate solution is added, evaporated, and the mixture then heated to 400°, i. e., somewhat above the fusion point of the nitrate, a brown coloration appears due to the production of MnO₂. If the sensitive MnO₂-benzidine reaction²⁵ is employed, it is possible to thus detect quantities of nitrate less than can be found by the diphenylamine reaction, which formerly was regarded as the most sensitive test for this radical.

The test for nitrate by heating with anhydrous MnSO₄ (CoSO₄ behaves analogously) has no particular analytical importance because alkali halogenates and perchlorates likewise produce MnO₂ (Co₂O₃). Nevertheless the behavior of molten nitrate toward manganous sulfate has pointed the way to new procedures for the rapid decomposition and quantitative determination of alkali nitrate³⁷. It was found that though the reaction of alkali nitrate with formic acid:



proceeds far⁵⁸, it is not quantitative even when the mixture is taken to dryness. If, however, the evaporation residue is ignited, no trace of nitrate is left. Since heating converts alkali formate into carbonate, via oxalate, it seemed likely that fused alkali nitrate would react with alkali oxalate. Actually, a mixture of alkali nitrate with about 4 times its weight of alkali oxalate needs only to be heated to 500–600° to effect a quantitative conversion of the nitrate into carbonate, which can then be titrated with acid. As contrasted with the usual decomposition of nitrate by repeated fuming with concentrated hydrochloric acid, and in comparison with all the procedures previously employed for the quantitative determination of nitrates, the use of the very simple topochemical reaction of alkali oxalate with nitrate (which of course proceeds with nitrite also) presents a notable advance. In this process, the prime purpose is the conversion of nitrate (nitrite) into quantitative titratable carbonate. However the interesting theoretical question arises as to whether it is solely the carbon monoxide produced by thermal decomposition which acts on the fused nitrate (nitrite), or whether the nitrate (nitrite) reacts directly with the solid alkali oxalate. This question could probably be answered by tracing the *Duval* pyrolysis curve of an

alkali nitrate-alkali oxalate mixture. Calcium oxalate and other water-insoluble oxalates behave in the same way as alkali oxalates.

In addition to fusion reactions, there are two other kinds of surface reactions between solids at high temperatures, namely sintering reactions and powder reactions. The former are characterized by having one reactant heated almost to its melting point, or by the formation of a fusible reaction product. In either case the mixture undergoes a typical form alteration known as sintering. In the powder reactions⁴⁵ it is evident that there is melting of neither the reactants nor the reaction products. Little use has been made of powder reactions in analytical practice and research, probably because a complete interaction is not likely. The production of cobalt aluminate and zincate is used in the familiar *Thenard's* blue and *Rinnmann's* green tests for Al_2O_3 and ZnO , respectively, but neither has much sensitivity⁶. Perhaps something better can be anticipated from powder reactions between inorganic and organic reaction partners which lead to colored compounds, since it has been observed that certain metal oxides mixed with lake- and inner complex salt-formers react when heated³⁶.

Certain topochemical reactions of solids at elevated temperatures have the appearance of being powder reactions, but actually they are due to the action of gases on solids. Such interactions occur and proceed quantitatively in the formation of volatile reaction products when one partner remains solid at the reaction temperature, while the other dissociates with production of a reactive gas. A fine example is the reaction used by *Caley* and *Burford*⁹, in which SnO_2 and NH_4I at 350° produce volatile SnI_4 , NH_3 and H_2O . In a study of fuming-off reactions with ammonium salts of volatile acids, which could make possible still other applications¹⁹, it was found that when NH_4Cl is heated along with MoO_3 , lower molybdenum oxides (molybdenum blue) are produced. This result doubtless is due to the oxidation of the ammonia coming from the thermal dissociation. A corresponding phenomenon is the well known fact that Mo_2O_5 -bearing MoO_3 is left when $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ or $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ is heated briefly or in the absence of air. This oxidation of ammonia proves that MoO_3 can enter into topochemical reaction with hot gases. Molybdenum blue also results when MoO_3 is gently ignited with alkali arsenite or sulfite. This finding signifies that topochemical redox reactions with MoO_3 are possible. Therefore, it could be predicted that organic compounds would react with MoO_3 on heating, because in such mixtures there is the possibility of redox powder reactions as well as of redox solid-gas reactions subsequent to the pyrolysis of the organic component. As a matter of fact, all organic compounds, even those which gasify readily (alcohol, ether, acetone, benzene, etc.), yield molybdenum blue when heated with MoO_3 in a glass tube³³. This

observation serves as the basis of a new test for carbon or carbonaceous compounds. This test is very sensitive since the MoO_3 brings about a far-reaching oxidation of the C, H, N and S contained in organic compounds. (Halogens are converted into halogen hydric acids.) Accordingly, this reaction constitutes a quasi "acid combustion", and attempts are now under way to use it for quantitative purposes by titrimetric oxidation (with permanganate) of the resulting molybdenum blue.

As was shown by the preceding examples, considerations from the standpoint of the chemistry of specific, selective and sensitive reactions have led to new applications of solids in the form of fusion-, sintering-, and powder reactions. Even though still other micro-analytical applications of such reactions may be expected, particularly with organic reagents, the reactions of solids in the wet way, in which the reaction products remain at or in the immediate vicinity of the place of their formation, will also have more importance in the future. In such cases a solid may function as either reagent or as the material to be detected or determined. Solid precipitants are of great value in spot test analysis. In a fundamental study, *Clarke and Hermance*¹¹ showed that the sensitivity of spot reactions for certain cations and anions is higher by many powers of ten when carried out on filter paper impregnated with water-insoluble reagents as ion donors as compared with the use of water-soluble ion donors. This confirms what was stated earlier, namely that the sensitivity of a test is not determined solely by the formation of a given reaction product, but depends also on the reaction conditions. The great sensitivity achieved by localizing colored reaction products at the place of their origin was utilized by *Yagoda*⁷¹ for spot colorimetric determinations on "confined spot test papers". Such determinations have a remarkable accuracy. If the topochemical character of reactions of solid reagents is taken into due account, it may be expected that their envelopement by insoluble reaction products must slow down any action of acids, alkalies, etc., to a marked degree. A protective layer effect²⁹ has actually been exploited in certain instances and has made very sensitive tests possible.

The use of solid reagents is particularly advantageous in reactions which produce characteristic color changes. However, the formation of characteristically reacting reaction products may also be interesting. The following example demonstrates this point. A familiar test for persulfate is based on the reaction:



A black precipitate appears⁵⁴. It is apparent that the same product results if nickel hydroxide alone is the reagent:



Actually, persulfate is very easily detected by means of a spot reaction on filter paper impregnated with Ni(OH)_2 . However, equation (2) shows that when solid nickel hydroxide is used as reagent, an additional method of detecting and determining persulfate becomes possible²³ through reaction of the resultant Ni^{+2} -ions with dimethylglyoxime. If it is remembered that alkali salts of monopersulfuric acid likewise oxidize nickel hydroxide, without production, however, of Ni^{2+} -ions:

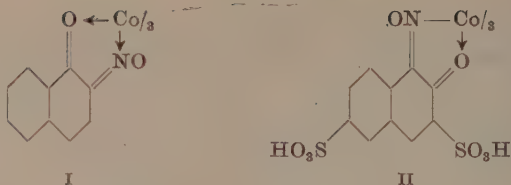


it is obvious that Ni(OH)_2 is a strictly specific reagent for persulfate in the presence of other derivatives of hydrogen peroxide. The realization of reaction (2), where it is merely necessary to neutralize acid solutions (best with zinc oxide), may possibly considerably simplify the qualitative determination of persulfate in the presence of other per compounds, a problem that heretofore has had no easy solution⁵³.

When dealing with wet reactions, it is often thought that previously dissolved and constantly replenished portions of the solid are the active participants in the reaction. However, fusion-, sintering-, and powder reactions, as well as the dissolution of base metals in acids, and the rapid interaction of many metal sulfides with iodine dissolved in organic liquids, prove that reactions of solids can take place even without the participation of dissolved portions. If in reactions of solids with dissolved partners, reaction products are produced as a separate phase (solid, liquid or gaseous) or pass into solution, then the question as to the actual reaction type, though not of interest with respect to kinetics, is of interest with respect to the chemical composition of the reaction product since the latter is independent of the reaction path. There is, however, one class of reactions between solids and dissolved materials in which the composition of the reaction product is most intimately connected with the fact that the reaction occurs exclusively on the surface. This is the case in the processes of chemical adsorption. *Feigl* and *Zocher*²¹ have shown that the term chemical adsorption should be applied only to those reactions in which the product is formed neither as a separate phase nor goes into solution, but remains at the site of the reaction, i. e. on the surface of the solid. Under such circumstances, those portions of the surface which have reacted must retain their original union with the phase of the solid. This signifies that in a chemical adsorption the reaction is confined to the surface. Therefore, chemical adsorptions in the strictest sense are topochemical reactions. This concept has made it possible to develop, from the various notions contained in the literature, a new uniform picture of color lakes and adsorption compounds.

Chemical adsorption probably plays an important role in most cases of chromatography. The topochemical reactions involved in this procedure

may be addition- and exchange reactions; they lead to the local accumulation and separation of the ingredients of the solution. Both of these effects, which were observed about 100 years ago by *Runge*, *Schönbein* and *Goppelsroeder*, are utilized in spot test analysis. However, their actions are far greater in chromatography, because the available larger volumes of liquids make it possible to solve analytical and preparative problems of much broader scope. The local enrichment or separation of the constituents of a solution into definite zones of a solid can be observed directly if the adsorbed material has a sufficiently intense color or fluorescence. Otherwise, a supplementary topochemical test is necessary. Measurement of the width of the zones leads to micro-determination procedures, which can conveniently be termed *chromatogrametry*. As illustrated by numerous instances, especially in organic analysis, direct or indirect chromatography can aid in the solution of problems in trace analysis, which otherwise are incapable of solution. As to inorganic analysis, reflections on chromatography from the standpoint of the chemistry of specific, selective and sensitive reactions, have led to the expectation, based on experiments with *H. Suter* and findings by *Flood* and *Smedsaas*⁴¹ and *Korinjskii*⁵¹, that the chromatography of complex metallo-organic compounds, particularly inner complex compounds, which are closely allied to pure organic compounds, must be applicable in microanalysis. This expectation has recently been brilliantly substantiated. *Bach*² was able to show that metal nitrosonaphtholates and dithionates can be enriched and separated by column adsorption from solutions in organic liquids. Cobalt can be definitely detected by extraction of its 1,2-nitrosonaphtholate (I) followed by chromatography of the benzene solution on alumina. Heretofore, the solubility of inner complex salts in organic liquids has been used by extracting the salts from the aqueous medium by shaking with an organic solvent, but this is often or usually accompanied by passage of the colored reagent into the organic layer. Obviously, this interferes with the recognition and colorimetric estimation of small amounts of colored reaction products. Consequently, the chromatographic separation of inner complex compounds and the corresponding organic inner complex-formers from organic solution represents a distinct advance, since the quantity of the adsorbed inner complex salt can be determined, either directly by chromatogrametry, or colorimetrically after elution. When an inner complex compound is chromatographed from its organic solution, the process involves chemical adsorption through an addition reaction. Numerous colored water-soluble metallo-organic compounds are not soluble in organic liquids. *Dean*⁷¹ showed that such compounds can be chromatographed from aqueous solution. He worked with the cobalt compound (II) of the disulfonated-1-nitroso-2-hydroxynaphthol.



As seen in (I) and (II), the cobalt atom is linked with the NO- and CO-groups in the same fashion, but (II) is a watersoluble electrolyte because of its SO_3H -groups. This compound is an acid, whose colored Co-bearing anion is chemically adsorbed on acid alumina by ion exchange. Through his studies of ion exchange on contact of soluble inorganic compounds with basic or acid alumina, Schwab⁶² founded the so-called inorganic chromatography, which has become a valuable supplement to organic chromatography, in which addition adsorption predominates in the case of non-electrolytes. Judging from the behavior of (I) and (II), which are representatives of definite types of metallo-organic compounds, it would perhaps be proper to speak of non-electrolyte and electrolyte chromatography, instead of distinguishing between organic and inorganic chromatography. In any event, the instances cited show that much can be expected from the chromatography of metallo-organic compounds, whose study and discovery play a large role in the chemistry of specific, special and sensitive reactions. The realization of topochemical reactions by direct and indirect chromatography promises to become a new field of application in microanalysis of specific, and selective, and above all sensitive reactions.

Summary.

There are close relationships, which are illustrated by several examples, between the *Chemistry of specific, selective and sensitive reactions*, whose working province is outlined, and theory and practice of the chemical methods of microanalysis.

1. The designation "microchemistry" is erroneous, because it denotes a contrast to a "macrochemistry", which actually is non-existent. There are only micro- and macromethods of chemical analysis, of methods of preparation, etc.

2. Specificity, selectivity and sensitivity of analytical tests and determinations may not be identified with the specificity, selectivity and sensitivity of the underlying chemical reactions. Reaction milieu and reaction conditions are of decisive importance.

3. Critical observation and the study of the effect of reaction conditions lead to findings, whose significance may go far beyond the

purely analytical interest (*Duval's* thermogravimetry; *Kolthoff's* "deviations of stoichiometry").

4. Attention is called to the microanalytical significance of topochemical solid body reactions, with examples taken from the analytical literature.

5. The following new examples of analytically useful "crypto fusion reactions" and reactions of solids with gaseous thermal decomposition products are described:

a) reaction of alkali nitrates and halogenates with anhydrous manganese- (cobalt-) sulfate.

b) reaction of alkali nitrate (nitrite) with alkali oxalate.

c) reaction of molybdenum trioxide with organic compounds.

6. Attention is drawn to the analytical importance of reactions of solids with dissolved materials, in which the surface of the solid is the site of the reaction. Reactions of this kind, in which the reaction products remain in the phase association of the solid (chemical adsorption) make possible the adsorptive separation of solution constituents in inorganic and organic chromatography and in spot testing. The identification and determination of adsorptively separated materials afford new possibilities of applying non-specific, though sensitive, chemical reactions in the form of spot reactions.

Zusammenfassung.

Zwischen der „*Chemie der spezifischen, selektiven und empfindlichen Reaktionen*“, deren Aufgabenkreis skizziert wird, und Theorie und Praxis chemischer Methoden der Mikroanalyse bestehen enge Beziehungen, was an einigen Beispielen erläutert wird.

1. Die Bezeichnung „Mikrochemie“ ist irrtümlich, weil damit ein in Wahrheit nicht bestehender Gegensatz zu einer „Makrochemie“ ausgedrückt wird. Es gibt lediglich Mikro- und Makromethoden der chemischen Analyse, des präparativen Arbeitens usw.

2. Spezifität, Selektivität und Empfindlichkeit von analytischen Nachweisen und Bestimmungen darf nicht identifiziert werden mit Spezifität, Selektivität und Empfindlichkeit der zugrundeliegenden chemischen Umsetzungen. Von ausschlaggebender Bedeutung sind Reaktionsmilieu und Reaktionsbedingungen.

3. Die kritische Beachtung und das Studium des Einflusses von Reaktionsbedingungen führt zu Befunden, deren Bedeutung über das rein analytische Interesse weit hinausreichen kann (*Duvals* Thermogravimetrie, *Kolthoffs* "deviations of stoichiometry").

4. Es wird auf die mikroanalytische Bedeutung von topochemischen Festkörperreaktionen unter Vorlage einschlägiger Beispiele aus der analytischen Literatur verwiesen.

5. Folgende neue Beispiele von analytisch verwertbaren „Kryptoschmelzreaktionen“ und Reaktionen von Festkörpern mit gasförmigen, thermischen Zersetzungsprodukten werden beschrieben:

a) Umsetzung von Alkalinitraten und Halogenaten mit wasserfreiem Mangan-(Kobalt-)Sulfat.

- b) Umsetzung von Alkalinitrat (-Nitrit) mit Alkalioxalat.
- c) Umsetzung von Molybdäntrioxyd mit organischen Verbindungen.
- 6. Es wird auf die analytische Bedeutung von Umsetzungen von Festkörpern mit gelösten Stoffen verwiesen, bei denen die Oberfläche des Festkörpers der Reaktionsort ist. Umsetzungen dieser Art, bei denen Reaktionsprodukte im Phasenverband des Festkörpers verbleiben (chemische Adsorption), ermöglichen die adsorptive Trennung von Lösungsbestandteilen in der anorganischen und organischen Chromatographie und in der Tüpfelanalyse. Die Identifizierung und Bestimmung von adsorptiv getrennten Stoffen eröffnet neue Anwendungsmöglichkeiten von unspezifischen, jedoch empfindlichen chemischen Umsetzungen in Form von Tüpfelreaktionen.

Résumé.

Il existe des rapports étroits précisés par quelques exemples entre la „Chimie des réactions spécifiques, sélectives et sensibles“ dont le champ d'application est esquissé et la pratique des méthodes chimiques de la micro-analyse.

1. Le terme „Microchimie“ est erroné car il indique une différence imaginaire avec une „Macrochimie“. Il n'y a que des micro- et des macro-méthodes pour l'analyse, les préparations, etc.

2. La spécificité, la sélectivité et la sensibilité des recherches et des dosages analytiques ne doivent pas être identifiées avec celles des réactions chimiques fondamentales. Le milieu réactionnel et les conditions de la réaction sont d'importance capitale.

3. La considération critique et l'étude de l'influence des conditions de réaction, conduisent à des résultats dont l'importance dépasse le cadre de la chimie analytique pure (Ex: Thermogravimétrie par *Duval*; écarts à la stoechiométrie par *Kolthoff*).

4. On fait une allusion à l'importance micro-analytique des réactions topochimiques à l'état solide, avec présentation d'exemples correspondants de la bibliographie analytique.

5. On décrit les nouveaux exemples suivants: les cryptoréactions de fusion, les réactions entre corps solides et produits de thermolyse gazeux:

- a) Action des nitrates et halogénures alcalins avec sulfates anhydres de manganèse ou de cobalt;
- b) Action des nitrates ou des nitrites alcalins sur les oxalates alcalins;
- c) Action de l'anhydride molybdique sur des corps organiques.

6. On montre l'intérêt analytique des réactions entre corps solides avec des substances dissoutes chez lesquelles la surface du corps solide constitue l'endroit où se passe la réaction. Des réactions de cette sorte chez lesquelles les produits de la réaction restent en équilibre de phase permettent la séparation adsorptive des constituants d'une solution en chromatographie minérale ou organique et en analyse à la goutte. L'identification et le dosage d'une substance séparée sélectivement ouvre de nouvelles possibilités d'application de réactions chimiques non spécifiques quoique sensibles pour les réactions à la touche.

Literature cited.

- ¹ *E. Abrahamczik*, Mikrochem. **36/37**, 104 (1951).
- ² *R. O. Bach* and *A. Garmendia*, Ann. Ass. Quím. Arg. **39**, 11 (1951); *ibid.* y Quimica (Argent.) **12**, 283 (1950); *F. Feigl*, op. cit. p. 607.

- ³ *H. Barron*, Modern Plastics, London, 1949, p. 699.
- ⁴ *R. Belcher and A. J. Nutten*, J. Chem. Soc. London, 1951, 544.
- ⁵ *A. A. Benedetti-Pichler*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **4**, 396 (1932).
- ⁶ *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **36/37**, 24 (1951).
- ⁷ *W. Böttger*, Otto Wallach Festschrift, p. 32, (Göttingen, 1909; Chem.-Ztg. **33**, 1003 (1909).
- ⁸ *F. Burriel-Martí and F. P. Perez*, Analyt. Chim. Acta **4**, 333 (1950).
- ⁹ *E. R. Caley and M. G. Burford*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **8**, 114 (1936).
- ¹⁰ Compare *P. Chevenard, X. Wache and R. de la Tullaye*, Bull. soc. chim. France, (5), **11**, 41 (1944).
- ¹¹ *B. L. Clarke and H. W. Hermance*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 292 (1937).
- ¹² *J. A. Dean*, Paper in press.
- ¹³ *H. Diehl and coworkers*, Analyt. Chemistry **20**, 458, 652 (1948).
- ¹⁴ *C. Duval*, Mikrochem. **36/37**, 425 (1951); Analyt. Chemistry **23**, 1271 (1951).
- ¹⁵ *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig, 1931.
- ¹⁶ Compare *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, Academic Press, New York, 1949.
- ¹⁷ Compare *F. Feigl*, op. cit., Chapter IV.
- ¹⁸ *F. Feigl*, op. cit., Chapter XI.
- ¹⁹ *F. Feigl*, op. cit., p. 644.
- ²⁰ *F. Feigl*, op. cit., p. 663.
- ²¹ *F. Feigl*, op. cit., Chapter X; Analyt. Chemistry **21**, 1316 (1949).
- ²² *F. Feigl*, op. cit., p. 607, 608.
- ²³ *F. Feigl*, Mikrochem. **8**, 75 (1923).
- ²⁴ *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests, 3rd edition, p. 74, 134, New York, 1946.
- ²⁵ *F. Feigl*, op. cit., p. 134.
- ²⁶ *F. Feigl*, Z. angew. Chem. **44**, 739 (1931).
- ²⁷ *F. Feigl*, Analyt. Chemistry **21**, 1310 (1949).
- ²⁸ *F. Feigl*, Unpublished investigations.
- ²⁹ *F. Feigl and V. Anger*, Mikrochimica Acta **2**, 107 (1937).
- ³⁰ *F. Feigl and W. Aufrecht*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **58**, 1127 (1939).
- ³¹ *F. Feigl and L. Baumfeld*, Analyt. Chim. Acta **33**, 15 (1949).
- ³² *F. Feigl and H. Feigl*, Analyt. Chim. Acta **3**, 300 (1949).
- ³³ *F. Feigl and D. Goldstein*, Unpublished investigations.
- ³⁴ *F. Feigl and H. Kapulitzas*, Mikrochem. **9**, 239 (1930).
- ³⁵ *F. Feigl, L. Miranda and M. Spinelli*, Bol. Lab. Prod. Mineral. Ministerio Agricult. Brasil **11**, 81 (1943).
- ³⁶ *F. Feigl, L. Miranda and H. Suter*, J. Chem. Education **21**, 18 (1944).
- ³⁷ *F. Feigl and A. Schäffer*, Analyt. Chim. Acta in press.
- ³⁸ *F. Feigl and M. Steinhauser*, Unpublished investigations.
- ³⁹ *W. Feitknecht*, Helv. Chim. Acta **22**, 1059 (1939).
- ⁴⁰ *H. Flood and A. Smedsaas*, Chem. Abstr. **37**, 5334 (1943).
- ⁴¹ *J. Gillis*, Mikrochem. **36/37**, 151 (1951).
- ⁴² *J. Gillis and coworkers*, Analyt. Chim. Acta **1**, 291 (1947).
- ⁴³ *F. L. Hahn*, Mikrochem. **8**, 75 (1930); *F. Feigl*, ibid. **1**, 4 (1923).
- ⁴⁴ *J. A. Hedvall*, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Leipzig, 1939.
- ⁴⁵ *J. Hoste*, Analyt. Chim. Acta **2**, 402 (1948); **4**, 23 (1950).

⁴⁷ Internationale Kommission für neue Reaktionen und Reagenzien, Report. *Mikrochimica Acta* **1**, 253 (1937).

⁴⁸ P. L. Kirk, Quantitative Ultramicroanalysis, New York, 1950.

⁴⁹ L. Kofler and A. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Universitätsverlag Wagner, Innsbruck, 1940.

⁵⁰ I. M. Koltzoff, *CaEN* **28**, 2885 (1950).

⁵¹ A. A. Korinskiĭ, *Chem. Abstr.* **40**, 2405 (1946).

⁵² C. A. Kumins, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.* **19**, 376 (1947).

⁵³ A. Kurtenacker, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, Stuttgart, 1938, p. 208.

⁵⁴ W. Lenz and E. Richter, *Z. analyt. Chem.* **50**, 537 (1911).

⁵⁵ H. Lieb and W. Schöninger, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen, Wien: Springer-Verlag, 1950.

⁵⁶ R. Oesper and J. Klingenberg, *Analyt. Chemistry* **21**, 1509 (1949).

⁵⁷ F. Pavelka, *Mikrochem.* **23**, 202 (1937).

⁵⁸ A. Quartaroli, *Chem. Abstr.* **5**, 3210 (1911).

⁵⁹ P. Rây and R. M. Rây, *Quart J. Indian Chem. Soc.* **3**, 188 (1926); P. Rây, *Z. analyt. Chem.* **79**, 94 (1929).

⁶⁰ E. B. Sandell, Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd. ed., New York, 1950.

⁶¹ N. Schoorl, *Z. analyt. Chem.* **46**, 658 (1907).

⁶² G. M. Schwab and coworkers, *Z. analyt. Chem.* **50**, 564 (1937); *Z. anorg. Chem.* **258**, 323 (1949).

⁶³ O. J. Steward and D. W. Young, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 695 (1935).

⁶⁴ F. J. Welcher, Organic Analytical Reagents, vol. 3, p. 62ff., New York, 1947.

⁶⁵ F. J. Welcher, op. cit., vol. 4.

⁶⁶ P. W. West, *J. Chem. Education* **18**, 528 (1941).

⁶⁷ P. W. West, *Analyt. Chemistry* **23**, 176 (1951).

⁶⁸ P. W. West and W. C. Hamilton, *Mikrochem.* **38**, 700 (1951).

⁶⁹ H. Wohlers, *Z. anorg. Chem.* **59**, 203 (1908).

⁷⁰ H. Yagoda, *J. Ind. Hyg. Toxicol.* **26**, 224 (1944).

⁷¹ H. Yagoda, *Ind. Engng. Chem.* **9**, 79 (1937).

⁷² J. H. Yoe and L. A. Sarver, Organic Analytical Reagents, New York, 1941.

Institute of Medical Chemistry, University of Uppsala, Sweden.

On Some Equilibrium States in the Dumas Nitrogen Determination.

By

W. Kirsten.

(Received May 14, 1952.)

Recently *Kao* and *Woodland*¹ published a paper on the equilibrium states in the *Dumas* method. The paper is of great interest as giving a good survey of the reactions involved in the method. It seems, however, to require some correction. On page 320 the authors state: "There are five sources which may furnish oxygen in small quantities and affect the results. These are: 1. oxygen as impurity in the incoming carbon dioxide gas, 2. oxygen in the combustion tube not completely removed, 3. oxygen from dissociation of carbon dioxide, 4. oxygen from dissociation of water, and 5. oxygen from dissociation of any nitrous oxide which might escape reduction by metallic copper". The authors seem to have overlooked the main source of oxygen: the dissociation of cupric oxide. They have mentioned this reaction in the paper but they have not taken it into account in their conclusions. From their calculations they draw the conclusion that a combustion temperature of 700–800° C should be suitable.

According to *Móles* and *Payá*² the oxygen pressure over a mixture of 40% CuO and 60% Cu₂O at 785° C is 1.0 mm Hg. At equilibrium this would cause an error of 0.1 ml if 80 ml of carbon dioxide were used for the sweeping of the combustion tube. Even if the equilibrium were reached only to the extent of 10%, an error of 0.01 ml would result, which is about 3% of the amount of nitrogen measured in an ordinary microanalysis. Over pure CuO the oxygen pressure is, of course, considerably higher, and the error would be correspondingly higher. Even if special precautions are taken for the removal of oxygen at the end of the combustion tube, the use of such high temperatures is not feasible since the mere presence of free oxygen in the tube causes errors due to the retention of nitrogen oxides by the copper oxide³. Many analysts

heat their copper oxide in carbon dioxide for regeneration, thus converting a large part of the cupric oxide to cuprous oxide and allowing the use of higher temperatures. The use of nickel oxide^{3,4,5,6,7} is, however, undoubtedly preferable.

Kao and Woodland have further overlooked the fact that unreduced nitrogen oxides are not collected in the nitrometer but are absorbed by the potassium hydroxide, so that any errors due to the formation of these gases cause low rather than high results. In consequence, some of their conclusions and many of the data given in their figures and tables are incorrect.

Since a theoretical treatment of analytical conditions is a very important aid to the analyst who has to work with the methods so that the attempt of the authors is therefore very creditable, it seems to the present author that a revision of the paper is desirable. The present author would be very glad if a consideration of the conditions resulting when nickel oxide is used could be included in such a paper.

Zusammenfassung.

Einige Schlußfolgerungen in der von *Kao und Woodland*¹ veröffentlichten Arbeit über die bei der Stickstoffbestimmung nach *Dumas* auftretenden Reaktionsgleichgewichte sind nicht richtig, da die thermische Dissoziation des Kupferoxyds nicht berücksichtigt wurde. Eine Revision der Arbeit durch die Verfasser erscheint wünschenswert.

Résumé.

Quelques déductions du travail publié par *Kao et Woodland* sur le dosage de l'azote d'après *Dumas* dans lequel existent des équilibres réactionnels ne paraissent pas correctes car la dissociation thermique de l'oxyde de cuivre n'a pas été prise en considération. Une révision du travail par ses auteurs semble souhaitable.

References.

- ¹ *Sheau-Shya Kao and W. C. Woodland*, Mikrochem. **38**, 309 (1951).
- ² *E. Móles and M. Payá*, An. Soc. españ. Física Quim. **20**, 563 (1922) through Landolt Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., 1. Ergänzungsband, J. Springer, Berlin 1927. p. 768.
- ³ *W. Kirsten*, Symposium of Microchemistry, Diamond Jubilee Meeting Am. Chem. Soc. New York 1951, Analyt. Chemistry, in press.
- ⁴ *W. Kurtenacker*, Z. analyt. Chem. **50**, 548 (1911).
- ⁵ *W. Kirsten*, Analyt. Chemistry **19**, 925 (1947).
- ⁶ *W. Kirsten*, Analyt. Chemistry **22**, 358 (1950).
- ⁷ *W. Kirsten*, Mikrochem. **39**, 245 (1952).

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Fa. A. Zankl Söhne, Graz,
Lack- und Farbenwerke.

Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. IV¹.

Die Bestimmung des Natriums.

Von

H. Flaschka.

(Eingelangt am 26. Juni 1952.)

Die von *Blanchetière*² entwickelte Methode, das Natrium als Natrium-Magnesium-Uranylacetat zu bestimmen, hat nicht voll befriedigt. Durch einen Hinweis von *Kling* und *Lassieur*³ veranlaßt, haben *Barber* und *Kolthoff*⁴ das Magnesium im Tripelsalz durch Zink ersetzt und so selbst bei sehr kleinen Natriummengen gute Resultate erhalten. Wie beim Magnesiumtripelsalz wurde auch beim analogen Zinksalz trotz des auch hier sehr günstigen Umrechnungsfaktors versucht, das länger dauernde gravimetrische Arbeiten durch die viel kürzere maßanalytische Bestimmung zu ersetzen. Bei sehr kleinen Natriummengen wurde auch erfolgreich kolorimetriert. Zur indirekten maßanalytischen Bestimmung stehen im vorliegenden Falle drei Wege offen. Das im Niederschlag enthaltene Uran wird im Zink- oder Cadmiumreduktor reduziert und mit Dichromat (*Kolthoff* und *Lingane*⁵) oder anderen Oxydantien titriert. *Lang* und *Mück*⁶ bestimmten das im Tripelsalz vorhandene Zink in Gegenwart von Cyano-ferrat(3) jodometrisch. Schließlich läßt sich noch der Niederschlag als Ganzes acidimetrisch erfassen. Gemäß der von *Dobbins* und *Byrd*⁷ gegebenen Gleichung kommen auf ein Natrium zehn Äquivalente Lauge. Bei der Ausarbeitung einer Natriumbestimmung in biologischen Flüssigkeiten fand *Weinbach*⁸ acht Äquivalente ausreichend. Eine neuere, kritische Untersuchung der *Weinbachschen* Methode veröffentlichten *Kathen* und *Lang*⁹, wobei sich etwas mehr als acht Laugenäquivalente als nötig erwiesen. Eine kolorimetrische Bestimmung über das Uran [Färbung mit Cyano-ferrat(2)] haben *Barrenscheen* und *Messiner*¹⁰ ausgearbeitet. Alle genannten Methoden und Prinzipien haben seitens verschiedener Autoren zahlreiche Modifizierungen erfahren, die den jeweils vorliegenden Sonderzwecken (Makro-, Mikro-, Bodenanalyse, Unter-

suchung von pflanzlichem oder tierischem Gewebe, Blut usw.) Rechnung tragen sollten.

Über eine Titration des Zinks nach *Schwarzenbach*¹¹ mußte das Natrium ebenfalls indirekt zu erfassen sein. Da sich auch sehr kleine Zinkmengen überaus genau titrieren lassen (*Flaschka*¹²), waren trotz des Molverhältnisses $\text{Na} : \text{Zn} = 1 : 1$ sehr gute Werte zu erwarten. Die allgemein für derartige Titrationsen zu stellenden Forderungen sind folgende (*Flaschka* und *Holasek*¹³):

- a) quantitative Fällung des zu bestimmenden Ions,
- b) streng stöchiometrische Zusammensetzung des Niederschlages,
- c) keine Störung der Titration durch sonstige Bestandteile des Mehrfachsalzes.

Daß die beiden ersten Punkte im vorliegenden Falle erfüllt sind, ist durch die oben genannten gravimetrischen und titrimetrischen Verfahren bereits erwiesen. Da Natrium- und Acetation die Zinktitration nicht beeinflussen, war nur das Verhalten des Uranyls noch zu klären.

Uranylion bildet mit Äthylendiamintetraessigsäure keinen bzw. einen so schwachen Komplex, daß keine Maskierung gegen Ammoniak erfolgt¹⁴. Bei der Zinktitration, die in ammoniakalischem Medium vor sich geht, würde also das Uran als Ammoniumdiuranat ausfallen, was unter Umständen zu Störungen durch Adsorption führen könnte. Diese Fällung kann jedoch leicht durch Zugabe von Ammoniumkarbonat unterbunden werden, wodurch das Uranyl in ein komplexes, lösliches Uranylkarbonat übergeführt wird. Wie eigene Versuche zeigten, ist eine Störung des Indikators Eriochromschwarz T, wie sie durch verschiedene andere Schwermetallionen verursacht wird, nicht zu befürchten. Dies ließ sich bei der Titration bekannter Zinkmengen in Gegenwart von Uranylion zeigen, wobei immer der richtige Zinkwert erhalten wurde. Bei größeren Uranmengen erfolgt wegen der Eigenfärbung des Uranylkarbonates der Indikatorumschlag nicht nach Blau, sondern nach Grün, was aber erst bei Mengen der Fall ist, die weit über dem Verhältnis 1 : 3 des Tripelsalzes liegen. Nur bei

extrem großem Uranüberschuß findet man für das Zink leichte Unterwerte, da dann das Rot des Eriochromschwarz-Zink-Komplexes durch die Gelbfärbung etwas überdeckt wird.

Bei Einwaagen von Tripelsalz, die in Ammoniumkarbonat-Ammoniak gelöst worden waren, ergab sich zwischen den aus der Einwaage berechneten und

Tabelle 1.

Einwaage an Tripelsalz in mg	γ Na		$\Delta\gamma$
	berechnet	gefunden	
1,020	15,2	15,0	— 0,2
6,500	97,2	97,3	0,1
7,636	114,2	114,2	0,0
12,50	186,9	184,7	— 2,2
19,10	285,6	286,3	0,7
71,80	1074	1073	— 1

den durch Titration gefundenen Natriumwerten sehr gute Übereinstimmung, wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Für die Natriumbestimmung in Lösungen von Natriumchlorid bekannten Gehaltes wurden die verschiedensten Fällungsvorschriften verwendet. Sie ergeben alle brauchbare Werte, sofern man nur dafür Sorge trägt, daß vor Beginn des Waschens mit dem meist organischen Waschmittel (Aceton oder Alkohol) alle wäßrige Phase peinlichst genau abgesaugt ist. Anderenfalls hat man mit einer hydrolytischen Fällung von Zinkhydroxyd zu rechnen, das sich nicht mehr entfernen läßt und unbrauchbare Überwerte für Natrium ergibt. Die Gefahr solcher Fehlanalysen wird durch die Arbeitsvorschrift von *Kathen* und *Lang*⁹, die mit Tripelsalz gesättigten Eisessig zum Waschen verwenden, am sichersten vermieden.

Für die Fällung kann unter Beachtung des eben Gesagten also auf irgend eine der in der Literatur gegebenen Vorschriften zurückgegriffen werden. Zur Titration sind nachstehende Reagenzien und Lösungen nötig.

Lösungen und Reagenzien.

0,01-m Komplexon III: 3,721 g Komplexon III werden zu 1 Liter gelöst. *0,001-m Lösung* durch Verdünnen der Stammlösung.

3-n Ammoniak.

Ammoniumkarbonat, fest.

Eriochromschwarz T mit Natriumchlorid p. a. 1 : 500 innigst verrieben.

Bei sämtlichen Arbeiten wurde Wofatitwasser verwendet. Bezüglich der für die Herstellung und Aufbewahrung der Reagenzien zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln sei auf die erste Mitteilung dieser Reihe¹² verwiesen.

Arbeitsvorschrift für die Titration.

Der gut gewaschene Niederschlag von Natrium-Zink-Uranylacetat wird mit 5 bis 10 ml Wasser aus Filter und Fällungsgefäß (bzw. Zentrifugenglas) gelöst und in ein 50-ml-Kölbchen gespült. Nach Zugabe einer Spatelspitze Ammoniumkarbonat und 0,5 ml Ammoniak versetzt man mit Indikator, bis eine deutliche Rotfärbung entsteht. Sodann titriert man mit 0,01-m bzw. 0,001-m Komplexon bis zum Umschlag nach Blau.

1 ml 0,01-m Lösung = 230 γ Na.

An Natriumlösungen bekannten Gehaltes wurden Bestimmungen durchgeführt, die in Tabelle 2 angeführt sind. Hierbei wurde nach verschiedenen Methoden gefällt und gemäß obiger Vorschrift titriert. Die Maßlösungen wurden gewöhnlichen Mikrobüretten, bei kleinen Natriummengen einer Gorbachbürette entnommen.

Wie die Tabelle 2 zeigt, erhält man sehr genaue Resultate. Gegenüber den Methoden, die über die Titration des Urans laufen, hat die neue Art der Natriumbestimmung den Vorteil, daß der umständliche Arbeitsgang

Tabelle 2.

γ Na		$\Delta\gamma$	$\Delta\%$
gegeben	gefunden		
22,6	22,7	0,1	0,44
	21,6	— 1,0	— 4,42
67,7	68,2	0,5	0,74
	67,0	— 0,7	— 1,03
112,8	113,6	0,8	0,71
	112,5	— 0,3	— 0,26
123,6	122,7	— 0,9	— 0,73
225,6	226,0	0,4	0,18
	227,2	1,6	0,71
247,2	250,0	2,8	1,13
	248,0	0,8	0,32

des Reduzierens wegfällt. Der Nachteil des gegenüber der Urantitration ungünstigeren Umrechnungsfaktors wird durch die überaus große Schärfe der Endpunktserkennung wettgemacht. Im Vergleich zur jodometrischen Zinkbestimmung kann die Titerkonstanz der Komplexlösung ins Treffen geführt werden.

Zusammenfassung.

Natrium läßt sich indirekt über die sehr genaue komplexometrische Zinktitration quantitativ bestimmen. Man fällt das Natrium in bekannter Art als Natrium-Zink-Uranylacetat, löst den Niederschlag in Ammoniumcarbonat-Ammoniak und titriert das in dieser Lösung enthaltene Zink mit Complexon gegen Eriochromschwarz T. Wie Beleganalysen mit Natriummengen von 20 bis 250 γ zeigen, erhält man sehr gute Werte.

Summary.

Sodium can be determined with high accuracy by the complexometric zinc titration. The sodium is precipitated in the usual manner as sodium-zinc uranyl acetate; the precipitate is dissolved in ammonium carbonate-ammonia; the zinc in the resulting solution is titrated with complexon in the presence of eriochrome black T. Check determinations with amounts of sodium ranging from 20 to 250 γ show that very good values are obtained.

Résumé.

On peut doser indirectement le sodium à l'aide du titrage complexométrique du zinc qui est très précis. Pour cela, on précipite, comme d'habitude, le sodium sous forme d'acétate triple avec l'uranylacétate de zinc, dissout ce précipité dans le mélange ammoniacque-carbonate d'ammonium et titre le zinc contenu dans cette solution avec le complexon et le noir Eriochrome T comme indicateur. On obtient de très bonnes valeurs comme les expériences de contrôle avec des quantités de sodium allant de 20 à 250 γ l'ont montré.

Literatur.

- ¹ III. Mitt.: Mikrochem. **38**, 315 (1952).
- ² Blanchetiere, Bull. soc. chim. France **33**, 807 (1923).
- ³ A. Kling und A. Lassieur, Chim. et ind. **12**, 1012 (1924).
- ⁴ H. H. Barber und I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1625 (1928).
- ⁵ I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1874 (1933).
- ⁶ R. Lang und G. Mück, Z. analyt. Chem. **93**, 100 (1933).
- ⁷ J. T. Dobbins und R. M. Byrd, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3288 (1931).
- ⁸ A. P. Weinbach, J. Biol. Chem. **110**, 95 (1935).
- ⁹ H. Kathen und K. Lang, Biochem. Z. **318**, 425 (1948).
- ¹⁰ H. K. Barrensheen und L. Messiner, Biochem. Z. **189**, 308 (1927).
- ¹¹ G. Schwarzenbach, Druckschrift der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz.
- ¹² H. Flaschka, Mikrochem. **39**, 38 (1952).
- ¹³ H. Flaschka und A. Holasek, Mikrochem. **39**, 101 (1952).
- ¹⁴ R. Pribil und Vorlicek, Chem. List. **46**, 216 (1952).

Département de Microchimie de l'Université Libre de Bruxelles.

Chromatographie inorganique sur papier. Pouvoir séparateur des solvants organiques saturant et développant.

Par

A. Lacourt, Gh. Sommereyns et G. Wantier.

(Reçu le 9 juin 1952.)

Il est admis que l'allure d'un chromatogramme (organique ou inorganique) dépend de la nature de l'élément adsorbé, du support, du solvant et des conditions de saturation de l'enceinte où se fait le développement. Pour assurer la constance de la saturation au cours du processus de développement, certains auteurs travaillant avec des solvants volatils ont inventé des dispositifs spéciaux¹.

Tandis que l'on prend tellement de soins pour obtenir une saturation parfaite de l'enceinte, au moment de l'introduction du papier, celle-ci est ouverte, ce qui provoque sans aucun doute une perturbation. On peut admettre que la saturation peut être atteinte à nouveau, au cours d'un développement organique, dont la durée est fréquemment de plusieurs heures, mais le développement des éléments inorganiques se faisant beaucoup plus rapidement et il est peu probable que des conditions stables de saturation soient atteintes aussi vite. Tout au moins doit on croire que les conditions d'atmosphère de l'enceinte varient du début à la fin d'un développement inorganique, ce qui semble en désaccord avec l'obtention de résultats chromatographiques reproductibles.

Nous avons pourtant obtenu au cours de nombreux développements d'éléments inorganiques par les solvants organiques des localisations telles que les A/C et B/C puissent servir de base à la caractérisation et à la détermination quantitative².

Si donc l'opérateur désature partiellement l'enceinte en l'ouvrant pour introduire les bandelettes, cette perturbation doit avoir sur le chromatogramme moins de répercussion que pour le perturber. Nous avons voulu pousser les perturbations d'atmosphère plus loin et augmenter le déséquilibre entre la phase vapeur et la phase liquide développant l'élément inorganique. A cet effet le chromatogramme a été développé par un solvant, l'enceinte étant saturée par un autre solvant.

Les chromatogrammes réalisés dans de telles conditions sont parfaitement reproductibles dans une même expérience. La localisation des taches d'une cuve à l'autre et d'un moment à l'autre dépend du nombre de jours d'utilisation de l'enceinte. Son atmosphère est en effet progressivement contaminée par évaporation du développant à partir des bandelettes de papier et des nacelles d'alimentation. Dans le cas de l'uranium développé par l'acétone contenant 5% en vol. d'HCl conc. dans une cuve saturée au benzène, la contamination se marque par la durée progressivement plus longue du développement (de 75 à 155 minutes). Les taches d'uranium progressent aussi de plus en plus vers le bas de la bandelette et s'étendent en hauteur à mesure que vieillit la cuve. Dans le cas du bore, développé par l'acétone contenant 5% d'HCl conc. (en vol.) dans une cuve à Méthyléthylcétone contenant 5% HCl (conc. vol.) les [B] conservent la même valeur, tandis que les [A] diminuent.

De nombreuses expériences ont été réalisées en utilisant un développant différent du saturant pour chromatographier anions et cations. Dans tous les cas expérimentés, cette technique nous a donné un chromatogramme utilisable.

Reproductibilité des chromatogrammes lorsque saturant et développant sont différents.

Saturant: Méthyléthylcétone + HCl conc. 5 ml% (fraîs à chaque expérience)

Développant: Acétone + HCl conc. 5 ml%

Quantité d'élément déposé: 10 γ

Durée du développement en minutes	Silicé		Bore		Molybdène	
	A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C
60	0,00	0,09	0,52	0,75	0,96	1,00
	0,00	0,12	0,49	0,75	0,96	1,00
	0,00	0,13	0,51	0,74	0,96	1,00
	0,00	0,12	0,52	0,77	0,96	1,00
60	0,00	0,09	0,50	0,75	0,95	1,00
	0,00	0,10	0,47	0,74	0,95	1,00
	0,00	0,09	0,50	0,73	0,95	1,00
	0,00	0,10	0,50	0,75	0,95	1,00
60	0,00	0,09	0,57	0,78	0,95	1,00
	0,00	0,09	0,54	0,77	0,95	1,00
	0,00	0,09	0,56	0,77	0,95	1,00
	0,00	0,10	0,53	0,77	0,95	1,00
70	0,00	0,08	0,47	0,73	0,95	1,00
	0,00	0,08	0,44	0,73	0,95	1,00
	0,00	0,07	0,40	0,74	0,95	1,00
	0,00	0,08	0,40	0,73	0,95	1,00
60	0,00	0,09	0,36	0,79	0,94	1,00
	0,00	0,10	0,37	0,80	0,94	1,00
	0,00	0,09	0,36	0,80	0,95	1,00
	0,00	0,09	0,38	0,78	0,95	1,00

Suite du tableau.

Saturant: Benzène (frais à chaque expérience) Développant: Acétone + HCl conc. 5 ml%						
Durée du développement en minutes	Aluminium (10 γ)		Uranium (50 γ)		Fer (10 γ)	
	A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C
90	0,01	0,16	0,18	0,34	0,90	1,00
	0,01	0,17	0,21	0,30	0,90	1,00
	0,01	0,14	0,19	0,31	0,90	1,00
	0,02	0,15	0,19	0,32	0,90	1,00
75	0,01	0,13	0,22	0,32	0,88	1,00
	0,03	0,15	0,22	0,33	0,86	1,00
	0,03	0,15	0,22	0,35	0,90	1,00
	0,03	0,15	0,22	0,35	0,88	1,00
155	0,01	0,19	0,23	0,44	0,90	1,00
	0,04	0,23	0,29	0,40	0,85	1,00
120	0,02	0,21	0,34	0,75	0,86	1,00
	0,02	0,23	0,36	0,70	0,86	1,00

Evolution du chromatogramme en fonction de la contamination progressive de l'enceinte de développement.

Saturant	Développant	Elément γ	Durée du dévelop- pement en minutes	A/C	B/C	Observations
Méthyl- éthylcétone + HCl conc. 5 ml%	Acétone + HCl conc. 5 ml%	Bore 10	75	0,41	0,78	saturation fraîche
				0,45	0,77	
				0,47	0,77	
				0,47	0,77	
			75	0,48	0,75	2 ^e jour de sat.
				0,22	0,77	
				0,27	0,77	
				0,47	0,76	
			75	0,54	0,77	saturation fraîche
				0,52	0,73	
				0,52	0,73	
				0,52	0,77	
			45	0,45	0,85	
				0,39	0,87	
				0,19	0,82	
				0,42	0,85	

Suite du tableau.

Saturant	Développant	Elément '	Durée du dévelop- pement en minutes	A/C	B/C	Observations
Benzène	Acétone + HCl conc. 5 ml%	Uranium 10	50	0,13 0,16	0,22 0,24	saturation fraîche
			80	0,21 0,20	0,31 0,27	
			65	0,16 0,14	0,23 0,21	
			65	0,18 0,20	0,25 0,26	
			80	0,21 0,22	0,32 0,33	
			75	0,21	0,55	
		60		0,25	0,70	
		100		0,17	0,70	
		40	120	0,37 0,40 0,38 0,38	0,62 0,62 0,60 0,59	saturation fraîche
		40	120	0,39 0,44	0,63 0,66	
			75	0,23	0,55	
			130	0,50	0,77	
		50	125	0,43	0,67	3 ^e jour de sat.
			155	0,41 0,37 0,44 0,47	0,66 0,66 0,67 0,69	
			50	0,45 0,47 0,48 0,43	0,77 0,75 0,78 0,73	
		50	165	0,45 0,47 0,48 0,43	0,77 0,75 0,78 0,73	5 ^e jour de sat.
		50	155	0,45 0,50 0,47 0,55 0,54	0,75 0,76 0,76 0,77 0,78	6 ^e jour de sat.

Localisation des taches en rapport avec les conditions de saturation et de développement.

Saturant	Développant	Séparations obtenues	A/C	B/C	Durée du développement en minutes	
		Eléments: Ni, Cu, Co, Fe	(10 γ)			
Acétone	Acétone	1 séparation: Ni/Cu	Ni 0,00 0,00 Cu 0,42 0,51	0,07 0,07 0,74 0,83	60	
Benzène	Benzène	pas de migration				
Acétone HCl (conc. 1 ml%)	Acétone HCl (conc. 1 ml%)	2 séparations: Ni/Cu, Ni/Co	Ni 0,00 0,00 Co 0,70 0,69 Cu 0,80 0,84	0,07 0,07 0,99 0,99 0,99 0,99		60
Méthyléthylcétone	Méthyléthylcétone	2 séparations: Ni/Cu, Co/Cu	Ni 0,00 Co 0,00 Cu 0,21	0,08 0,19 0,39		
Méthyléthylcétone	Acétone HCl (conc. 1 ml%)	6 séparations: Ni/Cu, Ni/Co, Ni/Fe, Co/Cu, Co/Fe, Cu/Fe	Ni 0,00 0,00 Co 0,12 0,11 Cu 0,35 0,35 Fe 0,84 0,81	0,09 0,09 0,27 0,27 0,54 — 1,00 1,00	30	
Méthyléthylcétone	Méthyléthylcétone HCl (conc. 5 ml%)	5 séparations: Ni/Cu, Ni/Co, Ni/Fe, Co/Cu, Co/Fe	Ni 0,00 0,00 Co 0,40 0,36 Cu 0,50 0,47	0,12 0,12 0,75 0,76 0,81 0,80		

Localisation des taches en rapport avec les conditions de saturation et de développement.

Saturant	Développant	Durée en minutes	Eléments chromatographiés: U, Pb, Zn, Cd (10 γ)
			Séparations obtenues
Benzène	Benzène	50	Tous les éléments au front liquide
Benzène	Acide acétique Benzène 5 ml%	70	3 séparations: Pb / Zn / Cd (dépôt) U

Suite du tableau.

Saturant	Développant	Durée en minutes	Eléments chromatographiés: U, Pb, Zn, Cd (10 γ)
			Séparations obtenues
Benzène	Éthanol Benzène 10 ml%	75	3 séparations: Pb/Zn, Pb/Cd, Zn/Cd
Benzène	Éthanol Benzène 15 ml%	65	3 séparations: id.
Benzène	Méthanol Benzène 25 ml%	60	3 séparations: id.
Méthyléthyl- cétone	Méthyléthyl- cétone	25	tout au front liquide
Méthyléthyl- cétone	Méthanol	35	3 séparations: Pb/Zn, Pb/Cd, Zn/Cd
Méthyléthyl- cétone	Méthyléthyl- cétone Méthanol 50 ml%	35	3 séparations: id.
			Fe, Al, Ti, Cr, V, Mo (10 γ)
Acétone HCl conc. 10 ml%	Acétone HCl conc. 10 ml%	90	3 séparations: $\frac{\text{Al/Ti/Mo}}{\text{Fe}}$ (dépôt)
Acétone HCl conc. 10 ml%	Méthyléthyl- cétone	40	3 séparations: id.
Acétone Benzène 25 ml%	Acétone Benzène 25 ml%	40	5 séparations: $\frac{\text{Al/Ti/Cr/V/Mo}}{\text{Fe}}$
Acétone HCl conc. 10 ml%	Acétone Benzène 25 ml%	45	2 séparations: $\frac{\text{Al/Ti}}{\text{Fe}}$
Acétone Benzène 25 ml%	Acétone HCl conc. 10 ml%	75	3 séparations: $\frac{\text{Al/Ti/V}}{\text{Fe}}$
Méthanol	Méthanol	40	6 séparations: $\frac{\text{V/Mo}}{\text{Fe/Al/Ti}}$
Chloroforme	Chloroforme	60	pas de déplacement
Chloroforme	Méthanol	45	6 séparations: $\frac{\text{V/Mo/Cr}}{\text{Fe/Al}}$
Méthanol	Chloroforme	45=	2 séparations: $\frac{\text{V/Mo}}{\text{Fe}}$

Il résulte des expériences réalisées sur les cations *Nickel*, *Cobalt*, *Cuivre*, *Fer*, *Aluminium*, *Titane*, *Plomb*, *Uranium*, *Zinc*, *Cadmium* et sur les anions *Silicate*, *Borate*, *Molybdate*, *Tungstate* et *Chromate*, que l'emploi de *développant différent du saturant* dans leur chromatographie, conduit à des chromatogrammes reproductibles, utilisables en vues de

séparations. Cet artifice a l'avantage de permettre un nombre de séparations que l'on n'est pas en mesure d'obtenir autrement. Il semble que cette technique ait de l'analogie avec un partage à contre courant qui se révèle aussi comme plus puissamment séparateur qu'une extraction pure et simple.

Chaque chromatogramme peut être parfaitement reproduit en saturant fraîchement l'enceinte à chaque expérience. L'évolution des taches avec la contamination de l'enceinte n'est pas un obstacle aux réalisations analytiques quantitatives. En effet, il suffit de placer dans l'enceinte, en même temps que les bandelettes quantitatives, quelques tests qualitatifs à révéler. Par comparaison avec les taches révélées les cations sont découpés aux mêmes niveaux dans les bandelettes quantitatives et élués, selon la technique habituelle.

Une expérience de séparation des *Borate/Silicate/Molybdate* de soude d'une solution renfermant 10 microgrammes de chacun des éléments dans 0,01 ml a été réalisée en employant un développant différent du saturant. Le saturant choisi était la méthyléthylcétone à 5 ml% d'acide chlorhydrique (conc.); le développant était l'acétone à 5 ml% d'acide chlorhydrique (conc.).

Après élution et dosage spectrophotométrique au Carmin³, la moyenne de 17 expériences donne 9,88 γ de Bore retrouvé.

L'*Uranium* a aussi été séparé du Fer et de l'Aluminium dans une cuve saturée au benzène, à l'aide d'un développant constitué par de l'acétone à 5 ml% d'acide chlorhydrique (conc.). L'absence de technique assez sensible de dosage pour l'Uranium nous a obligés à séparer 50 γ de cet élément de 10 γ des autres. La moyenne de 47 mesures polarographiques dose 48 γ d'Uranium sur 50, après développement et élution⁴. Le détail de ces opérations a été publié^{5, 6}.

Ces résultats et d'autres obtenus depuis, parlent éloquentement en faveur de cette nouvelle technique qui utilise avantageusement — à la séparation inorganique — des solvants différents pour le développement et la saturation.

Résumé.

Une nouvelle méthode chromatographique de séparation des anions et cations sur papier est proposée. Elle consiste à employer un solvant organique de développement différent de celui de saturation. Le procédé a été expérimenté sur les éléments *Nickel, Cobalt, Cuivre, Fer, Aluminium, Titane, Plomb, Uranium, Zinc, Cadmium, Silicium, Bore, Molybdène, Tungstène et Chrome*.

Le procédé conduit à un nombre avantageux d'intéressantes séparations et se prête au travail quantitatif à l'échelle du microgramme. Le bore séparé du molybdène et de la silice a été retrouvé avec une erreur moyenne

de 2,5% sur 17 expériences (10 γ chacune). L'uranium séparé du fer et de l'aluminium a été retrouvé avec une erreur moyenne de 4% sur 12 expériences (50 γ chacune).

Zusammenfassung.

Eine neue Methode der papierchromatographischen Trennung von Anionen und Kationen wird vorgeschlagen. Dabei werden für Entwicklung und Sättigung jeweils zweierlei verschiedene organische Lösungsmittel verwendet. Das Verfahren wurde für die Elemente *Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen, Aluminium, Titan, Blei, Uran, Zink, Kadmium, Silizium, Bor, Molybdän, Wolfram* und *Chrom* erprobt. Es führt zu einer Reihe vorteilhafter und interessanter Trennungsmöglichkeiten und empfiehlt sich für quantitative Untersuchungen mit Gammamengen. Bor wurde nach Abtrennung von Molybdän und Silizium mit einem mittleren Fehler von 2,5% in 17 Analysen (jeweils 10 γ) wiedergefunden. Nach Trennung von Eisen und Aluminium wurde in 12 Versuchen (jeweils 50 γ) Uran mit einem mittleren Fehler von 4% bestimmt.

Summary.

A new method for the chromatographic separation of anions and cations on paper is proposed. It consists in using an organic developing solvent different from that of the saturation. The procedure was tested on solutions of nickel, cobalt, copper, iron, aluminum, titanium, lead, uranium, cadmium, silicon, boron, molybdenum, tungsten, chromium. The procedure leads to a number of advantageous interesting separations and lends itself to quantitative work on the microgram scale. Boron separated from molybdenum and silicon, has been found with a mean error of 2.5% in 17 trials (10 γ each). Uranium has been separated from iron and aluminum, and has been found with a mean error of 4% in 12 trials (50 γ each).

Bibliographie.

- ¹ P. B. Baker, F. Dobson et A. J. P. Martin, *Analyst* **75**, 651 (1950).
- ² A. Lacourt, Gh. Sommereyns et autres, *Nature* **163**, 999 (1949); **165**, 225 (1950); *Mikrochem.* **36/37**, 117, 312 (1951).
- ³ J. T. Hatcher et L. V. Wilcox, *Analyt. Chemistry* **22**, 567 (1950).
- ⁴ I. M. Kolthoff et W. E. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 1484 (1945).
- ⁵ A. Lacourt, Gh. Sommereyns et J. Soete, *Mikrochem.* **38**, 348 (1951).
- ⁶ A. Lacourt, Gh. Sommereyns et M. Claret, *Mikrochem.* **38**, 444 (1951).

Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil.

Mikronachweis von 8-Oxychinolin und dessen Derivaten.

Von

Fritz Feigl.

(Eingelangt am 10. Juni 1952.)

Es ist bekannt und wird analytisch viel verwendet¹, daß das 8-Oxychinolin (I) mit zahlreichen Metallionen bei geeigneten p_H -Werten, allenfalls unter Verwendung von Maskierungsreagenzien (Tartrate, Zitate etc.) wasserunlösliche, in organischen Solvenzien lösliche Innerkomplexsalze vom Typus II bildet. Im Gegensatz zu 8-Oxychinolin („Oxin“) besitzen zahlreiche Metalloxinate in fester oder gelöster Form eine im UV-Licht sehr intensive gelbgrüne Fluoreszenz. Dieser Effekt, der gleichfalls für analytische Zwecke verwertet worden ist², steht offenbar im Zusammenhang mit der aus II ersichtlichen innerkomplexen (Chelat-) Bindung des Metallatoms.



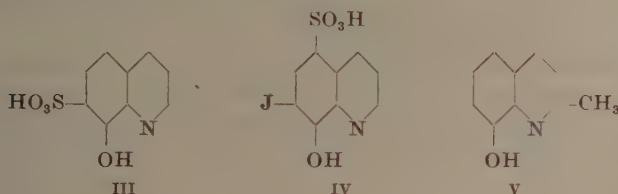
OH
I (HOx)



Me = Metalläquivalent
O—Me
II (MeOx)

Bei Untersuchungen über chemische Adsorption mit *H. Zocher*³ wurde gefunden, daß Tonerde, Magnesiumoxyd usw. bei Kontakt mit Lösungen von Oxin (sowie auch durch Oxindampf) zur lebhaften Fluoreszenz gebracht werden. Bei diesen Fluoreszenzreaktionen scheint es sich um zwei verschiedene Arten der Einwirkung von Oxin auf das betreffende Metalloxyd (Hydroxyd oder Oxydhydrat) zu handeln. Mit Tonerde bildet überschüssiges Oxin zweifellos Aluminiumoxinat ($AlOx_3$). Dies ist daran erkenntlich, daß durch Digestion des fluoreszierenden Produktes mit Chloroform fluoreszierende Lösungen von Aluminiumoxinat erhalten werden. Hierbei verbleibt stets ein fluoreszierender, gegen Chloroform resistenter Rückstand. Letzterer entsteht auch unmittelbar, d. h. ohne

gleichzeitige Bildung von AlOx_3 , wenn Tonerde mit sehr verdünnten Oxinlösungen behandelt wird. Es ist naheliegend, anzunehmen, daß bei dem fluoreszierenden, gegen Chloroform resistenten Produkt eine Bindung des Oxins an Aluminiumatome in gleicher Weise, d. h. chelatartig erfolgt, wie im fluoreszierenden Al-Oxinat, jedoch mit dem Unterschied, daß das Aluminiumatom im Phasenverband der Tonerde verbleibt und demnach nicht drei, sondern nur einen Oxinrest bindet. Das heißt, die Umsetzung von Tonerde mit Oxin bleibt in der Oberfläche stecken und das chelatartig gebundene Oxin wird Bestandteil der Tonerdeoberfläche. Diese Form einer Oberflächenreaktion entspricht dem Konzept einer chemischen Adsorption. Für die Annahme einer derartigen Bindung des Oxins spricht das Verhalten von Derivaten des Oxins, wie 7-Sulfo-8-Oxychinolin (III), 7-Jod-5-Sulfo-8-Oxychinolin (IV) und 2-Methyl-8-Oxychinolin (V) gegenüber Tonerde.



Lösungen von III, IV und V in Wasser, Essigsäure oder Ammoniak bilden mit Al^{+3} -Ionen keine unlöslichen Verbindungen. Bei den Verbindungen III und IV ist dies durch die löslichkeitsbegünstigende Sulfo-Gruppe durchaus verständlich. Die Reaktionslosigkeit des Chinaldins (V) gegenüber Al^{+3} -Ionen ist von *Merrit* und *Walker*⁴ auf sterische Behinderung durch die Methylgruppe zurückgeführt worden. Lösungen von III, IV oder V bewirken jedoch bei Kontakt mit Tonerde sofortige und starke Fluoreszenz, weil durch die chelatbildende (mit Fluoreszenz zusammenhängende) Atomgruppe eine chemische Adsorption an der Tonerdeoberfläche erfolgen kann. Die Fluoreszenzreaktion des Chinaldins mit Tonerde zeigt demnach, daß durch eine Oberflächenreaktion Bindungen zustande kommen können, die durch beiderseits bewegliche Reaktionspartner (nämlich Al^{+3} -Ionen und Chinaldin-Ionen) nicht realisierbar sind. Die Einwirkung von Oxin und dessen Derivaten auf feste Tonerde, *Magnesia* etc., wobei durch Oberflächenreaktionen fluoreszierende Reaktionsprodukte entstehen, ermöglicht topochemische Mikronachweise der organischen Verbindungen in Form von Tüpfelreaktionen.

1. Nachweis von 8-Oxychinolin aus der Gasphase.

Wenn man Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Zinkoxyd usw. neben etwas 8-Oxychinolin legt und mit einer Glasglocke bedeckt, so beginnt

nach wenigen Minuten das Metalloxyd lebhaft zu fluoreszieren. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, daß das bei 79° schmelzende Oxin bereits bei Raumtemperatur einen merklichen Dampfdruck besitzt, wodurch Oxindampf in Kontakt mit dem Metalloxyd gelangt und chemische Adsorption von Oxin aus dem Gasraum an Metalloxyden erfolgen kann. Derivate des Oxins zeigen diesen Effekt nicht, da ihr Dampfdruck (selbst bei Erwärmen bis zu 150°) nicht ausreicht, um eine Adsorption aus dem Gasraum zu ermöglichen.

Zur Hervorbringung der Fluoreszenz ist das Vorliegen von freiem, bereits bei Raumtemperatur merklich verdampfbarem Oxin erforderlich, das in Alkohol, Chloroform usw. sehr gut, in Wasser zu etwa 0,06% löslich ist. In den wasserlöslichen Salzen des amphoteren Oxins mit Alkalien und Mineralsäuren besitzt das Oxin keinen hinreichenden Dampfdruck, um aus der Gasphase adsorbiert zu werden. Das gleiche gilt auch für Oxin in wäßriger Lösung. Wenn daher der Nachweis von Oxin in wäßriger Lösung seiner Salze, allenfalls neben freiem Alkalihydroxyd oder freier Säure in Frage kommt, so ist vor Anstellung der Fluoreszenzprobe Oxin in Freiheit zu setzen und das Wasser zu entfernen. Letzteres gelingt bei Ausführung einer Tropfenreaktion durch Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat (Überführung in das Dekahydrat). Die Entbindung von Oxin aus sauren Lösungen gelingt durch Zugabe von Ammoniumkarbonat. Liegen alkalische Lösungen vor, so sind diese vorerst anzusäuern. Die optimalen Bedingungen zur Adsorption von Oxin aus der Gasphase werden im nachfolgend beschriebenen Verfahren beachtet.

Arbeitsweise: Die Fluoreszenzprobe kann in den Apparaten ausgeführt werden, die zum Nachweis von gasförmigen Reaktionsprodukten in der Tüpfelanalyse empfohlen worden sind⁵. Die Anbringung des Adsorbers erfolgt durch Eintauchen des Glasknopfes in eine dicke Paste des Oxydes mit Wasser und anschließendes Trocknen im Heizschrank. Von Oxinlösungen in Äther oder Chloroform wird ein Tropfen in die Hülse des Apparates gebracht und durch einmaliges Eintauchen in kochendes Wasser der Hauptteil des Lösungsmittels verdampft. Bei alkoholischen Lösungen ist diese Maßnahme nicht erforderlich. Man verschließt den Apparat mit dem den Adsorber tragenden Aufsatz, stellt ihn auf 5 Minuten in einen auf 110° geheizten Trockenschrank und beobachtet hierauf unter der Quarzlampe. Von wäßrigen Lösungen des Oxins oder dessen Salzen wird ein Tropfen in den Apparat gebracht und etwa 0,5 g wasserfreies Natriumsulfat zur Bindung des Wassers zugesetzt. Eine allenfalls erforderliche Entbindung von Oxin aus Salzen durch Zugabe von festem Ammoniumkarbonat oder Säure hat vor Zusatz des Natriumsulfates zu erfolgen. Die Anwesenheit von Oxin ist bei Verwendung von Aluminiumoxyd oder Magnesiumoxyd als Adsorber an einer gelbgrünen

Fluoreszenz im UV-Lichte zu erkennen. Zur Feststellung einer geringfügigen Fluoreszenz ist mit einer Blindprobe zu vergleichen.

Erfassungsgrenze: 0,25 γ 8-Oxychinolin.

Grenzkonzentration: 1:200000.

Reagenzien: 1. Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd. 2. Wasserfreies Natriumsulfat. 3. Ammoniumkarbonat (fest).

2. Nachweis von 8-Oxychinolin und dessen Derivaten aus Lösung.

Während der unter 1 beschriebene Nachweis aus der Gasphase auf 8-Oxychinolin beschränkt ist, können durch die Fluoreszenzreaktion von Magnesiumoxyd mit neutralen oder sauren Lösungen sowohl 8-Oxychinolin als auch dessen Derivate (sofern diese nicht Farbstoffcharakter besitzen) nachgewiesen werden.

Arbeitsweise: Auf einem Uhrglas oder in die Vertiefung einer schwarzen Tüpfelplatte werden zirka 0,2 g Magnesiumoxyd gebracht und ein Tropfen der in Wasser, Alkohol oder Äther gelösten Probe zugesetzt. Die Mischung wird unter eine Quarzlampe gestellt. Je nach der Menge an wirksamer Substanz entsteht sofort oder nach kurzem Stehen eine hellgelbe oder weißblaue Fluoreszenz. Bei sehr kleinen Mengen ist Vergleich mit einer Blindprobe (mit Magnesiumoxyd und dem jeweils verwendeten Lösungsmittel) empfehlenswert.

Erfassungsgrenzen:

8-Oxychinolin	0,5 γ aus wäßriger Lösung,
7-Chlor-8-Oxychinolin	0,6 γ aus acetoniger Lösung,
5, 6, 7-Trichlor-8-Oxychinolin	0,8 γ aus acetoniger Lösung,
5, 6, 7-Tribrom-8-Oxychinolin	1,2 γ aus acetoniger Lösung,
8-Oxychinolin-5-Sulframin	0,5 γ aus wäßriger Lösung,
7-Jod-8-Oxychinolin-5-Sulframin	1,0 γ aus wäßriger Lösung,
2-Methyl-8-Oxychinolin (Chinaldin)	0,6 γ aus alkoholischer Lösung.

Zusammenfassung.

Tonerde, Magnesiumoxyd usw. werden bei Kontakt mit Lösungen von 8-Oxychinolin (Oxin) und dessen Derivaten zur gelbgrünen bis blauweißen Fluoreszenz gebracht, die im UV-Licht erkennbar ist. Die Fluoreszenzreaktionen beruhen auf der Bildung von Innerkomplexsalzen bzw. auf chemischer Adsorption von Oxin und dessen Derivaten. Oxin kann aus der Gasphase chemisch adsorbiert werden. Diese Fluoreszenzreaktionen ermöglichen Mikronachweise für Oxin und farblose Derivate des Oxins.

Summary.

On contact with 8-hydroxyquinoline (oxine) and its derivatives, alumina, magnesium oxide etc., are brought to yellow-green to blue-white fluorescence,

which appears in UV light. The fluorescence reactions are due to the formation of inner complex salts or to the chemical adsorption of oxine and its derivatives from the gas phase. These fluorescence reactions permit the micro detection of oxine and its colorless derivatives.

Résumé.

L'alumine, la magnésie, etc, par contact avec des solutions d'oxine et de ses dérivés produisent une fluorescence allant du jaune vert au bleuté, décelable en lumière ultraviolette. Les réactions de fluorescence reposent sur la formation de complexes internes ou bien sur une adsorption chimique de l'oxine et de ses dérivés. L'oxine peut être adsorbée chimiquement à partir de la phase gazeuse. Ces réactions de fluorescence permettent des micro-recherches pour l'oxine et ses dérivés incolores.

Literatur.

¹ R. Berg, Die analytische Verwendung des 8-Oxychinolins und seiner Derivate. 2. Aufl. Stuttgart 1938.

² H. Goto, Chem. Abstr. **35**, 1720 (1941).

³ Vgl. F. Feigl, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. Academic Press Inc., New York 1949, S. 676.

⁴ L. L. Merrit und J. K. Walker, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 387 (1949).

⁵ F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochem. Pregl-Festschrift 83 (1929). Vgl. auch H. Malissa, Mikrochem. **38**, 213 (1951).

Aus der Kantonsapotheke Zürich.

Ein neuer Mikroschmelzpunktsbestimmungs- und Sublimationsapparat*.

Von

F. Hippenmeyer.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Juni 1952.)

Der neue Apparat stellt eine Weiterentwicklung des bereits im Jahre 1950 vom Verfasser publizierten, ersten Versuchsmodells dar¹. Da dieser Publikation ein reges Interesse entgegengebracht wurde, konnte die Firma J. Culatti in Zürich dafür gewonnen werden, den Apparat nach Patenten des Verfassers in ihr Fabrikationsprogramm aufzunehmen. Die äußere Form des Apparates wurde in zweckmäßiger Weise umgestaltet.

Arbeitsweise und Beschreibung des Gerätes.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, besteht der Mikroschmelzpunktsbestimmungs- und Sublimationsapparat aus einem Metallchassis, auf dessen Mitte der eigentliche Schmelzpunkts- und Sublimationsblock aufgesetzt ist. Links vom Block befinden sich die Bedienungsschalter und zwei Anzeigelampen, rechts vom Block der Drehwiderstand, der stufenlos über zehn Markierungen die Aufheizgeschwindigkeit regelt. An der Vorderfront des Chassis direkt unter dem Schmelzblock, ist der Thermostat eingebaut. An der Hinterfront (im Bilde nicht sichtbar) sind zwei Anschlüsse für das Kühlwasser und den Netzstrom angebracht. Alle Metallteile sind über den dreipoligen Netz-Stecker geerdet.

Der Schmelzpunkts- und Sublimationsblock besteht aus einem von außen nicht sichtbaren *Metallblock* von großer Masse, der durch Einbettung in eine Wärmeisulationsmasse weitgehend gegen Wärmeabstrahlung geschützt ist. Nach außen ist der Block mit einer quadratischen Metallhülse abgedeckt, die mit dem Block in keiner Verbindung steht.

* *Hersteller:* J. Culatti, Feinmechanische Werkstätte, Limmatstraße 285, Zürich 5. *Gewicht:* Ohne Verpackung 10,5 kg. *Preis:* Betriebsbereit für 220 V, (inkl. Thermometer, Mikroskop, Beleuchtung und Anschlußkabel) Fr. 950. - .

Der Metallblock tritt nur oben, in Form einer kleinen, kreisrunden Vertiefung in Erscheinung. In diese Vertiefung wird das Schmelzgut gelegt. Am zweckmäßigsten bringt man die zu untersuchende Substanz auf ein Deckgläschen, deckt sie mit einem zweiten Deckgläschen zu und legt dann beide Gläschen mit einer Pinzette in die Vertiefung. Die runde Fläche, auf der die Deckgläschen liegen, ist von einer Rille umgeben.

Werden die Deckgläschen in diese Rille gedrückt, so stellen sie sich auf und können nach der Schmelzpunktsbestimmung leicht aus der Vertiefung gehoben werden. Die Oberfläche, auf der die Deckgläschen liegen, ist stark vernickelt, so daß sie auch bei eventueller Verschmutzung nicht angegriffen wird.

Links vorne am Block ist ein *Stab-Mikroskop* befestigt. Mit ausgezogenem Tubus vergrößert es zirka 40fach. Dank seiner Befestigung an Kugelgelenken kann es leicht auf das Schmelzgut eingerichtet werden, wobei die genaue Einstellung mit dem Feintrieb des Mikroskops erfolgt. Rechts vorne am Block ist die *Stablampe* ebenfalls an Kugelgelenken befestigt. Sie kann wahlweise ein- oder ausgeschaltet werden. Es empfiehlt sich, bei der Schmelzpunktsbestimmung die Vertiefung, in der das Schmelzgut liegt, mit einem Objekt-

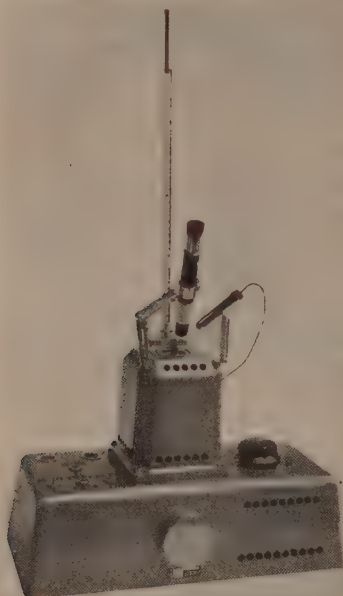


Abb. 1.

träger zu überdecken. Die zu untersuchende Substanz wird dann durch den Objektträger hindurch beleuchtet und beobachtet.

Für die *Temperaturmessung* wird ein Thermometer verwendet, das in halbe Grade eingeteilt ist. Es ragt aus einem Schutzrohr in der Mitte des Blockes oben heraus. Der Fühler des Thermometers befindet sich im Metallblock. Die Verbindung zwischen Metallblock und Thermometer-Fühler besteht aus *Wood'schem Metall*. Da das Wood'sche Metall unterhalb 70° fest wird, braucht das Thermometer eine gewisse Beweglichkeit in der Schutzhülse, damit es beim Festwerden des Metalls den Erstarrungsbewegungen folgen kann. Wie bereits erwähnt, wird bei unserem Apparat eine große Metallmasse aufgeheizt, die praktisch vollständig unabhängig von der Außentemperatur ist. Die Wärmeübertragung vom aufgeheizten

Block zum Thermometer geschieht verzögerungsfrei durch das Wood'sche Metall. Dank dieser neuartigen Konstruktion weist deshalb die kleine Außenfläche des Blockes, auf der das Schmelzgut liegt, die gleiche Temperatur auf wie die Temperaturmeßstelle im Inneren des Blockes. Die Schmelzpunkte können deshalb mit großer Genauigkeit und vollkommen unabhängig von äußeren Einflüssen bestimmt werden. Der Metallblock wird durch sattanliegende Heizwicklungen elektrisch aufgeheizt. Die Aufheizgeschwindigkeit ist in weiten Grenzen am Drehwiderstand regulier-

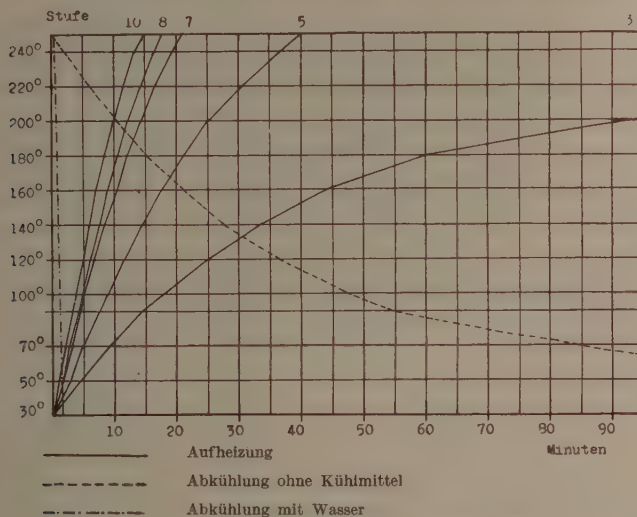


Abb. 2. Aufheizgeschwindigkeiten und Abkühlungszeiten.

bar. Sie kann im Bereich des Schmelzpunktes so gedrosselt werden, daß pro Grad Temperaturerhöhung mehrere Minuten benötigt werden. Die Schmelzvorgänge lassen sich somit in allen ihren Phasen genau verfolgen. Insbesondere kann das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase, also der eigentliche Schmelzpunkt, genau bestimmt werden. Da der aufgeheizte Block ohne Kühlmittel nur sehr langsam abkühlt, ist eine *Wasserkühlung* eingebaut. Bei höheren Temperaturen ist die Kühlung vorsichtig anzuwenden, da sich Dampf bildet, wenn Wasser direkt mit dem heißen Metallblock in Berührung kommt. Abb. 2 zeigt die verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten und die Abkühlungszeiten mit und ohne Kühlmittel.

Dank dem in Verbindung mit einem *Thermostaten* eingebauten *Summer* kann bei der Bestimmung der Schmelzpunkte beträchtlich Zeit eingespart werden. Ist der Schmelzpunkt der zu bestimmenden Substanz an-

nähernd bekannt, was sehr oft der Fall ist (z. B. bei der Nachkontrolle deklarierter Stoffe), so wird der Thermostat auf einige Grade unterhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes eingestellt. An den Schaltern wird der Summer eingeschaltet und der Apparat auf „automatisch“ gestellt. Sobald die eingestellte Temperatur erreicht ist, ertönt der Summer. Gleichzeitig wird die Temperatur konstant gehalten, bis der Summer abgeschaltet und der Schalter auf „nicht automatisch“ umgestellt wird. Dadurch wird die Aufheizung erneut in Gang gesetzt und unter Beobachtung des Schmelzgutes wird nun bis zum Schmelzpunkt weiter erhitzt. Wichtig ist, daß nach Beendigung der Schmelzpunktsbestimmung der

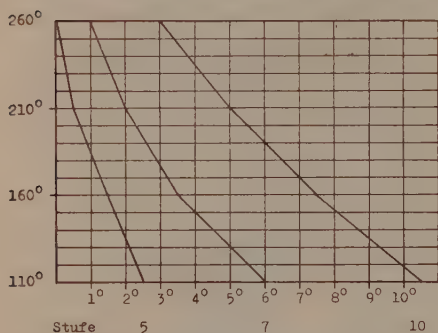


Abb. 3. Nachträgliche Temperaturerhöhung nach Abschaltung der Aufheizung.

Apparat wieder auf „automatisch“ umgestellt oder abgeschaltet wird, da in der Stellung „nicht automatisch“ die Heizung dauernd in Betrieb ist. Bei unbekannten Schmelzpunkten wird am besten durch rasches Erhitzen auf Stufe 10 der ungefähre Schmelzpunkt bestimmt. Anschließend wird unter Einschaltung der *Schmelzpunkts-Vorwarnung* der genaue Schmelzpunkt ermittelt. Die Anwesenheit eines ständigen Beobachters ist bei dem neuen Schmelzpunktsbestimmung-

Apparat nicht mehr erforderlich. Erst einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes muß die zu untersuchende Substanz beobachtet werden. Durch die Verwendung eines akustischen Warnsignals und durch die gleichzeitige Konstanthaltung der Temperatur kann das sonst so lästige Ansteigen der Temperatur über den Schmelzpunkt hinaus nicht stattfinden. Bei der Einstellung des Thermostaten ist darauf zu achten, daß die nachträgliche Erhöhung der Temperatur nach Abschaltung der Heizung mit in Rechnung gezogen wird. Dieser nachträgliche Temperaturanstieg ist stark abhängig von der Aufheizgeschwindigkeit und der eingestellten Temperatur. Aus Abb. 3 können diese Werte leicht ermittelt werden. Der Thermostat wurde in der Aufheizstellung 5 geeicht. Bei rascherer Aufheizung schaltet er 2 bis 3° tiefer. Es darf ferner beim Thermostaten nicht die gleich große Anzeigegenauigkeit erwartet werden wie beim Thermometer, das in halbe Grade geteilt ist. Die Differenz gegenüber diesem kann bis gegen 3 Grade betragen.

Der Apparat kann auch zur *Sublimation* bei bestimmten Temperaturen verwendet werden, und zwar vorwiegend unter Verwendung des *Ederschen* Vakuum-Sublimators. Vor der Vertiefung, die zur Aufnahme des Schmelz-

gutes dient, ist eine weitere kleine Öffnung vorhanden. Dieses Näpfchen ist mit dem Metallblock fest verbunden und dient zum Einführen des Ederschen Mikrosublimators. Die kleine Öffnung ist mit Wood'schem Metall gefüllt, so daß der Sublimator in einem Metallbad liegt. Die Wärmeübertragung ist deshalb auch hier praktisch verzögerungsfrei. Soll bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Wood'schen Metalles gearbeitet werden, so wird der Apparat zuerst soweit erhitzt, daß das Metall flüssig wird. Dann wird der Sublimator eingetaucht und nun bis zu der Temperatur abgekühlt, bei der sublimiert werden soll. Der Sublimator sitzt dann fest im Wood'schen Metall. Um bei bestimmten Temperaturen sublimieren zu können, wird am Thermostaten die gewünschte Temperatur eingestellt. Nach Erreichung dieser Temperatur wird der Summer abgeschaltet und der Apparat auf der Stellung „automatisch“ gelassen. Der Thermostat regelt nun diese eingestellte Temperatur auf zirka $\pm 1,5^\circ$ auf unbestimmte Zeit.

Der Drehwiderstand zur Regelung der Aufheizgeschwindigkeit wird nun der Sublimationstemperatur angepaßt. Bei Sublimationstemperaturen von 250° genügt Stufe 5 (ev. 4), bei 200° genügt Stufe 4 (ev. 3), bei 150° genügt Stufe 3, bei 100° genügt Stufe 2 zur Aufrechterhaltung der gewünschten Temperatur. Irgendwelche Wartung oder Beaufsichtigung der Sublimation ist nicht notwendig. Wichtig ist auch, daß die Schmelzpunkte der erhaltenen Sublimate im gleichen Apparat bestimmt werden können.

Die beiden *Anzeigelampen* arbeiten folgendermaßen: die eine Lampe leuchtet auf, wenn am Hauptschalter der Apparat eingeschaltet wird. Die andere Lampe zeigt an, wenn am Drehwiderstand die Heizung in Betrieb gesetzt wird.

Zusammenfassung.

Der beschriebene Apparat eignet sich zur Mikrobestimmung von Schmelzpunkten und zur Mikrosublimation. Er ist mit einem elektrisch heizbaren, weitgehend wärmeisolierten Metallblock versehen. Zur Beobachtung des Schmelzgutes dient ein in Kugelgelenken bewegliches Stabmikroskop. Die Wärmeübertragung auf den Thermometerfühler erfolgt über Wood'sches Metall. Die Aufheizgeschwindigkeit ist in weiten Grenzen regulierbar, gewünschte Temperaturen automatisch einstellbar. Sobald diese erreicht werden, ertönt ein akustisches Signal. Diese Einrichtung bewährt sich insbesondere bei Kontroll-Untersuchungen.

Summary.

The apparatus described here is suited to the micro determination of melting points and to micro sublimation. It is provided with an electrically heated, thermally insulated heating block. The temperature of the fusion

product is observed with a stem thermometer, which is fixed to a spherical joint. The heat conduction to the thermometer feeler is through Woods metal. The rate of heating can be regulated to a considerable extent within wide ranges, desired temperatures can be set automatically. As soon as the latter is reached, an acoustic signal sounds. This arrangement is valuable, particularly in control studies.

Résumé.

L'appareil décrit convient pour la microdétermination du point de fusion et pour la microsublimation. Il est constitué par un bloc métallique chauffé électriquement et convenablement isolé. L'observation de la substance a lieu avec un microscope droit monté sur rotule; le transport de chaleur sur le réservoir du thermomètre a lieu grâce à l'alliage de Wood. La vitesse d'échauffement est réglable dans de larges limites et les températures désirées sont atteintes automatiquement. Dès que celles-ci sont atteintes, un signal acoustique se met en marche. Ce dispositif convient particulièrement pour les recherches de contrôle.

Literatur.

- ¹ *F. Hippenmeyer*, Pharm. Acta Helv. 25, 161 (1950).

Aus der Abteilung für Mikrochemie des Institutes für organische und pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

Mikromethoden zur Bestimmung physikalischer Konstanten. III.

Methoden zur Ermittlung der Dampfdichte organischer Substanzen unter vermindertem Druck*.

Von

Martha Sobotka.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Mai 1952.)

Im Zuge unserer Untersuchungen¹ über Mikromethoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Dampfdichte schien es wünschenswert, ein geeignetes Verfahren zur Verdampfung schwer flüchtiger organischer Substanzen unter Vermeidung höherer Temperaturen zu finden. Denn das von uns bearbeitete Verfahren von *Niederl* und *Saschek*², die das Prinzip von *V. Meyer* in geistreicher Weise für Substanzmengen von wenigen Milligrammen modifiziert haben, wobei an Stelle von Luft Quecksilber verdrängt wird, ist nur bis etwa 300° C anwendbar. Hingegen ist eine andere³ von uns nach dem Prinzip von *Ph. Blackman* ausgearbeitete Mikromethode, die auf der Messung der Druckzunahme in einem konstanten Volumen beruht, durch die Temperaturbeständigkeit (bis 250° C) des Dichtungsmittels begrenzt. Eine Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck war daher die folgerichtige Ergänzung dieser Arbeiten, weil viele organische Substanzen bei normalem Druck zu hoch siedend oder sich vorher zersetzen oder, im Falle polymerer Modifikationen, im Bereich ihrer Beständigkeit zu kleine Dampfdrucke aufweisen. Da oft nur geringe Mengen kostbarer Präparate zur Verfügung stehen, ist die Ausarbeitung einer solchen Methode auch eine spezifisch mikrochemische Aufgabe.

Eine Umschau in der Literatur ergab folgendes:

Peak und *Robinson*⁴ haben gelegentlich einer Serie von Dampfdichtebestimmungen an Verbindungen, die nur unter vermindertem Druck

* Herrn Professor Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag zugeeignet.

vergast werden konnten, ein Verfahren entwickelt, das das Prinzip von *V. Meyer* verwendet. Dazu schreiben *Bleier* und *Kohn*:

„In der Tat haben die zahlreichen Verfahren, welche bezweckten, das *V. Meyersche* Luftverdrängungsverfahren auch für die Anwendung unter vermindertem Druck umzugestalten, die große Schwierigkeit zu überwinden, das diesem Verfahren zugrunde liegende Prinzip (nämlich Messung der Volumszunahme bei konstantem Druck) auch unter Verhältnissen aufrechtzuerhalten, die diesem Prinzip direkt widerstreiten. Denn man ist genötigt, beim Arbeiten unter Luftverdünnung einen nach außen abgeschlossenen Raum zu schaffen, muß dann

die in einem solchen durch das Vergasen der Substanz auftretende Druckerhöhung wieder aufheben und hat endlich noch die Messung des austretenden Gasvolumens, welche Messung nur durch die Anwendung eigens konstruierter Apparate eine absolute, d. h. von Druck- und Temperaturmessung freie wird. Es ist leicht einzusehen, daß dies alles Komplikationen der Versuchsanordnung und der Arbeitsweise zur Folge hat, durch welche die ursprüngliche Einfachheit des *V. Meyerschen* Verfahrens zum großen Teil verlorengeht.“

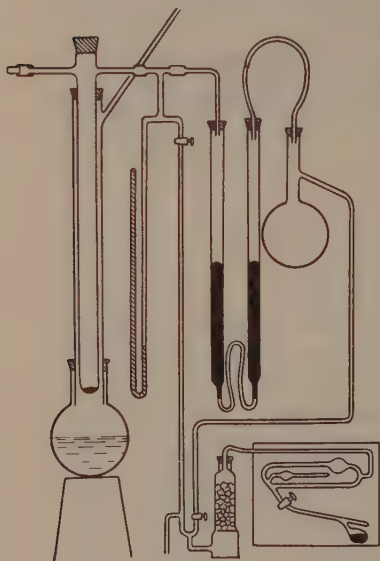


Abb. 1.

langes Verdampfungsrohr von 300 ml Rauminhalt, das von einem asbestgefütteten Kupferrohr mit Rückfluß umgeben ist und an seinem oberen Ende einerseits zur *Biltz*schen Fallvorrichtung, anderseits zu einem Manometer und einer mit Quecksilber gefüllten Hempel-Bürette abzweigt. Über ein Druckausgleichsgefäß ist der andere Arm der Bürette mit einem McLeod-Manometer verbunden, weil es nach Angabe der Autoren unmöglich war, an dem mit Nitrobenzol anzeigenden Manometer zwischen Verdampfer und Bürette absolute Drucke abzulesen. Eine mit Hähnen versehene Rohrleitung schließt die Hochvakuumpumpe an die Apparatur (Abb. 1)*.

* Ich danke Herrn *J. B. Billimoria*, University of London, für eine Photokopie der Abbildung des Apparates.

Ist die Anordnung im Wärmegleichgewicht, so wird auf 5 bis 10 mm Hg ausgepumpt, die Fallvorrichtung magnetisch ausgelöst und — während die Substanz verdampft — die Druckerhöhung durch Senken des rechten Armes der Bürette kompensiert (das Anzeige-Manometer bleibt in gleicher Einstellung). Danach wird der Überdruck durch leichtes Evakuieren aufgehoben, der Druck am McLeod gemessen und das Volumen an der Hempel-Bürette abgelesen. Die Autoren machen darauf aufmerksam, daß bei der Durchführung von Serienbestimmungen beträchtliche Fehler durch Kondensation von Dämpfen in der Bürette entstehen können, wenn nicht besondere Vorkehrungen getroffen werden, wie etwa Umhüllung der Büettenarme mit Wassermänteln von konstanter Temperatur.

Die dagegen in Anspruch genommenen Vorteile ihrer Anordnung: keine kapillaren Ableitungen außerhalb des Verdampfers, keine Bestimmung des Volumens der Apparatur, keine Messung der Temperatur im Verdampfer (die ja an sich schon durch ein konstant siedendes Heizbad gegeben ist), erscheinen daher weitgehend aufgehoben durch die Schwierigkeiten der Handhabung und die Weiträumigkeit dieser Anordnung.

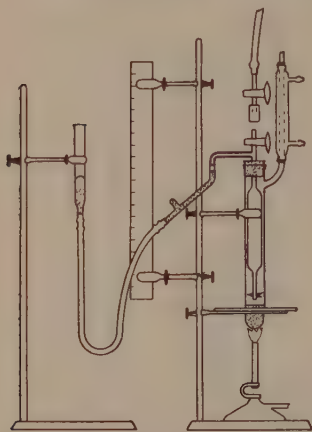
In wesentlich eleganterer Weise haben *Dent* und *Linstead*⁶ die Bestimmung der Dampfdichte von Indigo und verwandten Körpern mit Mengen von 10 bis 50 mg bei Temperaturen von 200 bis 400° C in einem Apparat von konstantem Volumen durchgeführt, um den Grad der Polymerisation festzustellen. Der Apparat ist ein Glasfedermanometer (Abb. 2) und besteht aus zwei Kammern, die durch eine Glasmembran getrennt sind, an der die Zeigerfeder angeschmolzen ist. Die untere Kammer dient als Verdampfer und ist mit je einem seitlichen Ansatzrohr zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz und zum Anschluß an die Vakuumpumpe versehen. Eine Rohrableitung verbindet die obere Kammer mit Manometer, Druckausgleichskolben, kapillarer Luftzuleitung und Pumpe (Dreiweghahn). Ist die gewogene Substanz in das Ansatzrohr am Verdampfer eingebracht, so wird abgeschmolzen, der Verdampfer erwärmt und beide Kammern zugleich evakuiert, worauf auch das zweite Ansatzrohr abgeschmolzen wird. Der vorgewärmte Apparat wird in ein Nitratsbad mit Rührer eingesenkt. Infolge Änderung des Druckes in der oberen Kammer spielt der Zeiger an der Glasfeder während des Versuchs an einer Skala auf null ein. Wenn die Substanz verdampft ist, wird die Badtemperatur mit einem Pt-Widerstandsthermometer ge-



Abb. 2.

messen und der Druck am Manometer abgelesen. Das Volumen wird durch Auswägen mit Wasser bestimmt (40 bis 50 ml). Die Autoren geben an, daß die von ihnen verwendeten Glasfedern auf Druckdifferenzen von 1 mm Hg ansprechen und daß daher bei sehr zersetzlichen Verbindungen Schwierigkeiten bei der Druckmessung auftreten, die zu Abweichungen von etwa 4% vom berechneten Molekulargewicht führen können.

Auf demselben Prinzip (nicht, wie die Autoren behaupten, auf einer Abänderung des Verfahrens von V. Meyer) beruht eine von Bratton



a

Abb. 3.



b

und Lochte⁷ ausgearbeitete Mikromethode zur Ermittlung der Dampfdichte leichtflüchtiger Flüssigkeiten. Der Apparat (Abb. 3) besteht aus einem 20 cm langen Heizmantel mit seitlich angebrachter Rückflußkühlung, in den mittels eines gespaltenen Korkstopfens eine Birne (25 ml) eingesetzt wird, deren Stiel mit einem Hahnstück verschmolzen ist. Von diesem Hahnstück zweigt eine rechtwinklig nach unten gebogene Kapillare ab, die in ein weiteres, 10 cm langes,

schräges Manometerrohr übergeht. Unterhalb der Schmelzstelle Kapillare-Manometerrohr befindet sich die Marke, auf die der Quecksilbermeniskus mit Hilfe eines Niveaugefäßes eingestellt wird. Hinter diesem Manometer ist an demselben Stativ eine Glasskala von 30 cm Länge befestigt, die zur Ablesung der Druckdifferenzen dient.

Für den Fall einer Bestimmung bei *normalem* Druck wird eine konstant siedende Heizflüssigkeit gewählt, deren Siedepunkt 20° C über dem der zu untersuchenden Substanz liegt. Die Probe (bis zu 10 mg) wird mit einer Mikropipette in eine vorher gewogene Kapillare eingefüllt. Diese wird bis auf ein Drittel ihres Durchmessers ausgezogen, mit einer Glasperle verschlossen und abermals gewogen. Der Apparat wird angeheizt bis Wärmegleichgewicht erreicht ist, der Hahn oberhalb des Verdampfers geöffnet, die Kapillare in die (2 mm weite) Bohrung eingebracht, worin sie durch die Glasperle gehalten wird, und der Quecksilbermeniskus auf die Marke eingestellt. Der Stand des Quecksilbers im Niveaugefäß wird an der Glasskala auf 0,2 mm Hg genau abgelesen. Durch Drehen des

Hahnes wird die Kapillare zerbrochen und fällt auf den Boden der Birne. Während die Probe verdampft, wird durch Heben des Niveaufäßes die Druckerhöhung kompensiert (Meniskus an der Marke). Die Niveau-Druck-Differenz wird bestimmt. Für den Fall eines Versuches unter *vermindertem* Druck wird ein zweites Hahnstück mit Gummiverbindung aufgesetzt, wenn die Kapillare im ersten eingesetzt und die Birne dadurch evakuiert ist. Der Siedepunkt der Heizflüssigkeit liegt dann nur mehr 10°C über dem der Substanz bei 100 bis 200 mm Hg Unterdruck. Das Volumen des Dampftraumes (bis zur Marke) wird ein für allemal durch Auswägen mit Wasser ermittelt, geht also als Konstante neben der konstanten Temperatur des Dampfes der Heizflüssigkeit und der abgelesenen Druckdifferenz in die Berechnung ein. Die Fehlergrenze wird mit 2,5% angegeben. Als Beleg werden Molekulargewichtsbestimmungen von Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol mit Wasser als Heizflüssigkeit angeführt. Die Methode ist der Makromethode von *Lumsden*⁸ nachgearbeitet, erreicht sie jedoch in keiner Weise an Leistungsfähigkeit und wissenschaftlichem Wert.

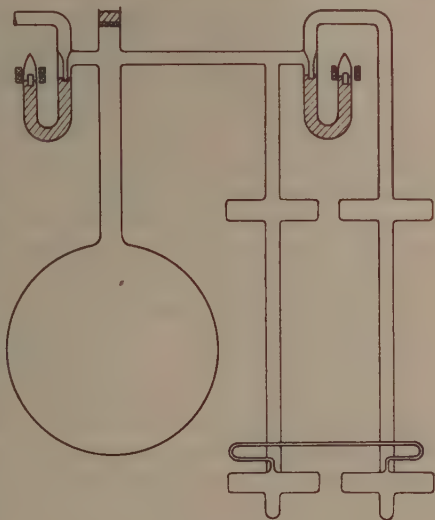


Abb. 4.

Neuerdings haben sich *Young* und *Taylor*⁹ mit demselben Problem befaßt und eine Mikromethode zur Bestimmung des Molekulargewichtes leichtflüchtiger Flüssigkeiten, insbesondere von Kohlenwasserstoffgemischen (gasoline) nach dem Prinzip von *Gay-Lussac-Hofmann* gefunden. Der Apparat (Abb. 4) besteht aus einem 2-l-Kolben, der durch eine Glasfritte verschlossen ist. Vom Kolbenhals zweigen über elektromagnetisch betätigte Quecksilberventile Zuleitungen zu einem von den Autoren entwickelten Mikromanometer¹⁰ (Meßbereich 0,3 bis 750 mm Hg) und der Hochvakuumpumpe ab. Mit Hilfe einer Mikrobürette¹¹ ($2 \text{ mal } 10^{-4} \text{ ml/cm}$) wird, wenn das System evakuiert ist, die zu untersuchende Flüssigkeit unter Quecksilber an die Fritte herangebracht und verdampft augenblicklich ins Leere. Der Druckerhöhung entspricht die Verschiebung einer Luftblase im Mikromanometer; die Genauigkeit der Ablesung beträgt $0,1 \text{ mm} \pm 1\%$. Die Vorteile der Methode liegen auf der

Hand: da Mikrobürette und Mikromanometer geeicht sind, die Apparatkonstante durch Vergasen reiner Substanz von bekanntem Molekulargewicht ermittelt wird und die Versuche bei Zimmertemperatur innerhalb von fünf Minuten durchgeführt werden, können Serienbestimmungen sehr rasch, bequem und exakt erledigt werden. Allerdings eignet sich die Methode nur für Flüssigkeiten, deren Dampfdrucke bei Zimmertemperatur groß genug sind, was nach Angabe der Autoren darauf hinausläuft, daß die obere Grenze der Anwendbarkeit durch ein $C_{12}H_{26}$ -Paraffin mit einem Molekulargewicht von 170 und einem Siedepunkt in der Nähe von $200^{\circ}C$ gegeben ist. In der Tabelle sind daher Belegbestimmungen für Pentan bis Dekan und organische Lösungsmittel wie Äthanol, Benzol, Toluol und andere mehr angeführt. Das Verfahren ist im wesentlichen eine Routine-Methode zur Untersuchung leichtflüchtiger Produkte der Erdölindustrie. *L. Hackspill* und *G. d'Huart*¹² haben schon 1926 mit einer einfachen Anordnung nach dem gleichen Prinzip gearbeitet und festgestellt, daß sie für die Bestimmung der Dampfdichte organischer Flüssigkeiten mit Mengen von wenigen Milligrammen geeignet ist, weil keine Adsorption an der Gefäßwand auftritt.

Der Vollständigkeit halber sei endlich eine Arbeit von *Volmer*¹³ zitiert, die rein wissenschaftlichen Wert besitzt. Es wird eine Apparatur mit eingebauter Mikrowaage zur Bestimmung des Molekulargewichts polymerer Stoffe im Hochvakuum beschrieben, deren Dampfdrucke im Temperaturgebiet ihrer Beständigkeit so klein sind, daß sie mit den üblichen Methoden nicht gemessen werden können.

Da keine der geschilderten Mikromethoden die vor allem wesentliche Forderung zu erfüllen scheint, *bei einfacher apparativer Anordnung allgemein anwendbar zu sein*, habe ich auf der Grundlage der Arbeiten von *Bleier* und *Kohn*⁵ aus dem Jahre 1899 ein neues Verfahren ausgearbeitet. Dieses beruht auf dem Prinzip, ausgehend von einem beliebig verminderten Druck, bei gegebener Masse und Temperatur die Druckerhöhung zu messen, die beim Verdampfen eines Stoffes in ein konstantes Volumen eintritt.

Es ist leicht einzusehen, daß gerade dieses Prinzip geeignet ist, beim Arbeiten mit *geringen* Substanzmengen zu guten Ergebnissen zu führen; im Bereich höherer Temperaturen können überhaupt nur wenige Milligramme in den Versuch eingesetzt werden, sofern die Dimensionen des Dampftraumes normal bleiben und Ganzglasapparaturen verwendet werden sollen. Tatsächlich haben schon *Bleier* und *Kohn* ihre Belegbestimmungen mit Zentigrammmengen durchgeführt, wobei die „Grenze genauer Wägbarekeit“ mit 8 bis 4 mg angegeben ist.

Die Apparatur¹⁴ ist denkbar einfach. Sie besteht aus einem evakuierbaren Verdampfungsraum, einer von einem Heizmantel umgebenen *V. Meyerschen* Birne und einem Differentialmanometer, die untereinander

und zur Pumpe durch ein kapillares Dreiwegstück in Verbindung stehen.

Die Temperatur wird von vornherein durch die Wahl einer entsprechenden, konstant siedenden Heizflüssigkeit festgelegt, das Volumen durch Einstellen des Quecksilbermaniskus auf eine Marke im rechten (der Birne zugekehrten) Schenkel des Manometers mittels eines Niveaugefäßes, der Anfangsdruck durch Evakuieren des auf die gewählte Temperatur erhitzten Volumens, während die gewogene Substanz durch eine *Biltzsche* Fallvorrichtung in den Verdampfer eingeworfen wird. Die nach dem Vergasen auftretende Druckerhöhung wird am Manometer als Differenz des Standes des Meniskus im linken Schenkel zu Beginn und am Ende des Versuches abgelesen.

Mein Problem bestand zunächst darin, über mehrere Modelle, deren Wirkungsweise geprüft wurde, einen Mikroapparat zu entwickeln und hierauf die Methode aus der Größenordnung der Zentigramme auf Mengen von wenigen Milligrammen zu übertragen, ohne hierdurch den Anwendungsbereich gegenüber der ursprünglichen Makromethode einzuschränken.

Das Volumen der Apparate von *Bleier* und *Kohn* beträgt durchschnittlich 300 bis 400 ml, die Länge der Birne samt Stiel 60 cm, Dimensionen, die vermehrt um den Heizmantel und die Fallvorrichtung die Anordnung ebenso umfangreich wie unhandlich gestalten. Die Birne ist mit einem Korkstopfen in den Heizmantel eingesetzt (Verschmutzung der organischen Heizflüssigkeiten), das Kondensat des Heizdampfes fließt durch Luftkühlung im oberen Teil an der inneren Wandung des Mantels zurück.

Mein *Modell Nr. 1* (Abb. 5) bestand aus einer Birne mit einem Volumen von 20 ml, die mit einer Schliffkappe in den Heizmantel eingepaßt war. Gegen das untere Ende waren innen zwei Führungsringe angeschmolzen, durch die eine mit Substanz gefüllte Kapillare über eine leichte Delle vor Beginn des Versuches in die Birne gleiten und in bestimmter Lage festgehalten werden konnte. Dadurch entfiel eine Fallvorrichtung, die in den dem *V. Meyerschen* Apparat nachgebildeten

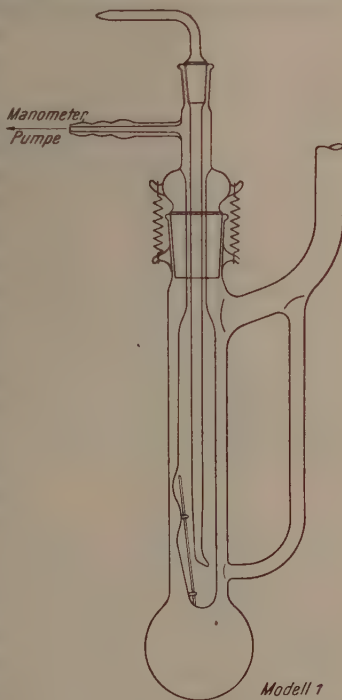


Abb. 5.

Mikroapparaturen¹⁵ Fehler oder Korrekturen bedingte, weil durch das Herabfallen des kälteren Wägegläschens das Wärmegleichgewicht gestört wurde. Der Stiel der Birne endete über der Schliffkappe in ein kurzes Verschlußstück mit kapillarem Ableitrohr zu Pumpe und Manometer, in das ein Glasstab mit rechtwinklig abgelenktem Handgriff oben und einem Dorn unten eingeschliffen war. Durch Drehen des Glasstabes konnte nach dem Anheizen und Evakuieren der Birne die in den Führungsringen festgehaltene Kapillare gebrochen werden, so daß die Substanz augenblicklich verdampfte. Der Heizmantel war mit einer seitlichen Rohrabzweigung zur Rückführung des Kondensats der Heizflüssigkeit versehen.

Mit diesem Modell wurden zwei Serien von Versuchen ausgeführt, um die „Apparatkonstante“ für Wasser und p-Cymol als Heizflüssigkeit zu bestimmen.

Unter der Apparatkonstante verstehen *Bleier* und *Kohn* „die Druckveränderung, die das Milligramm-Molekulargewicht jeglicher Substanz in dem Apparate bei bestimmter Temperatur vergast, hervorbringt“. Sie ist, da das Volumen konstant gehalten wird, eine Funktion der Temperatur: der Apparat hat also eine Wasser-, eine p-Cymol-, eine Anilin-, eine Amylbenzoat-Konstante je nach Wahl der Heizflüssigkeit. Ist die Konstante bestimmt, so ergibt sich das Molekulargewicht der zu untersuchenden Substanz aus der Proportion

$$M : C = g : \Delta p,$$

worin M das Molekulargewicht, C die Apparatkonstante in mm Hg, g die Einwaage in mg, Δp die Druckerhöhung in mm Hg bedeuten.

Um also einen neuen Apparat auf seine Wirkungsweise zu prüfen, genügt es, ein Millimol oder einen Bruchteil an reiner Substanz mit einer konstant siedenden Heizflüssigkeit zu verdampfen. Gelingt es, aus den am Manometer abgelesenen Werten von Δp gleiche Werte für C bei Verwendung verschiedener Testsubstanzen von bekanntem Molekulargewicht mit verschiedenen Einwaagen zu errechnen, dann ist der Apparat prinzipiell richtig dimensioniert und in allen Teilen effektiv.

Wiewohl das Modell Nr. 1 einen zu engen Heizmantel hatte, durch ein kapillares Dreiwegstück mit Pumpe und Manometer in Verbindung stand und dieses auf einem mit Millimeterpapier bespannten Brett befestigt mit einer einfachen Visiervorrichtung abgelesen wurde, waren die ersten Ergebnisse durchaus ermutigend.

<i>Wasserkonstante</i>	Aceton	Tetrachlorkohlenstoff	Äthanol	Benzol	
Mittelwert:	1015	1017	1020	1019	
<i>p-Cymol-Konstante</i>	Äthanol	Benzol	Toluol	o-Xylol	p-Cymol
Mittelwert:	1178	1169	1173	1172	1188

Versuchsprotokoll:

Testsubstanz: Toluol (Kp. 110,8° C, Mol.-Gew. 92,13), Heizbad p-Cymol (Kp. 176,7° C).

Einwaage mg	p_0 mm Hg	Δp mm Hg	C
6,144	211,5	78,5	1177
9,918	346,5	126,5	1175
12,279	274,8	155,7	1168

Versuche, mit dem Apparatmodell Nr. 1 höher als die Heizflüssigkeit siedende Stoffe zu verdampfen, schlugen fehl. Anilin (Kp. 184,4° C) und Benzylalkohol (Kp. 205,2° C) mit p-Cymol (Kp. 176,7° C) vergast, ergaben nur den halben Wert für die Konstante. Die Ursache liegt in der teilweisen Kondensation des Dampfes im Kopfstück der Birne.

Bei *Modell Nr. 2* (Abb. 6) wurde daher das Kopfstück der Birne stark verkürzt, das kapillare Ableitrohr zum Manometer *innerhalb* der Schliffkappe vom Stiel der Birne abgezweigt und das Dreiwegstück mit Hahn zu Manometer und Pumpe weggelassen. Der Dorn wurde im oberen Anteil kapillar durch den Endschliff geführt, so daß der Apparat durch den Dorn evakuiert werden konnte.

Das Ergebnis dieser Abänderungen zeigte, daß ich auf dem richtigen Wege war. Es gelang, Nitrobenzol (Kp. 210,9° C) mit p-Cymol (Kp. 176,7° C) zu dem gleichen Wert für die Konstante zu verdampfen wie Benzol (Kp. 80,1° C). Damit war es zum erstenmal gelungen, eine Probe 34° C unter ihrem Siedepunkt vollständig zu vergasen.

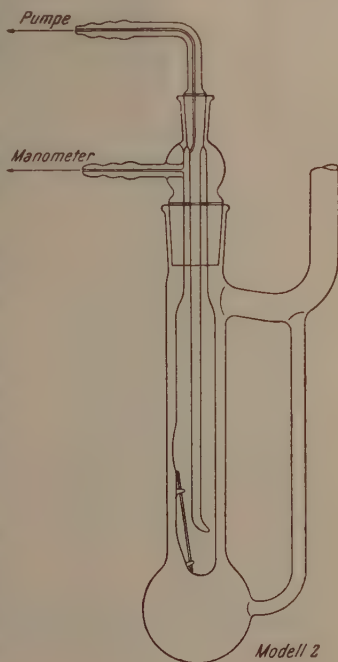


Abb. 6.

Versuchsprotokoll: Heizbad p-Cymol.

Testsubstanz	Mol.-Gew.	Einwaage mg	p_0 mm Hg	Δp mm Hg	C
Benzol.....	78,11	11,811	169,5	173,5	1147
Nitrobenzol ..	123,11	9,200	68,8	86,0	1150

Da beim Versuch, höher siedende Substanzen zu vergasen, Kondensation des Dampfes im kapillaren Teil des Dornes eintrat, wurde der Endschliff in Tropffläschchenform gestaltet. Beim Evakuieren des Apparates (Handgriff des Dornes nach vorn) kommunizieren Dornkapillare und Rille im Schliff; durch Drehen des Dornes (Handgriff nach rückwärts) wird

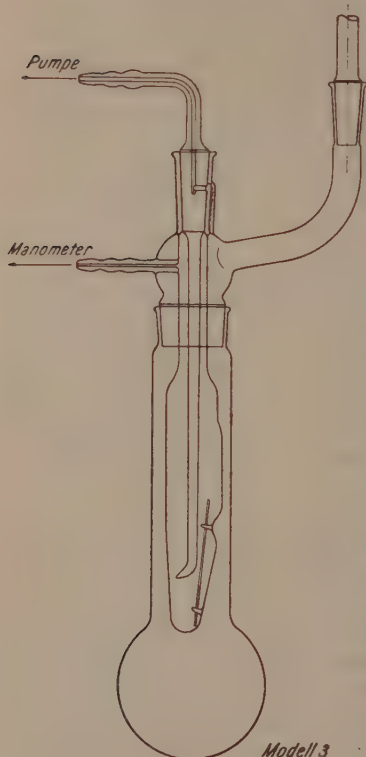


Abb. 7.

der Apparat oben geschlossen, während bei Modell Nr. 2 (ohne Dreiwegstück) der Hahn am Druckausgleichsgefäß als Verschluss gedient hatte. Die seitliche Rohrabzweigung am Heizmantel zur Rückführung des Kondensats der Heizflüssigkeit wurde ebenfalls weggelassen, um den gesamten Dampfraum auch bei höheren Temperaturen im Wärmegleichgewicht zu erhalten. Der Rückfluß mündete nun gegenüber dem kapillaren Ableitrohr in die erweiterte Schliffkappe, so daß im oberen Anteil des Apparates mit Sicherheit die Siedetemperatur der Heizflüssigkeit herrschte. Das Manometer wurde zur Vermeidung parallaktischer Fehler mit Ringteilung und mit einer verschiebbaren Lupe versehen, um eine Ablesegenauigkeit von 0,2 mm Hg zu erreichen. Damit war der Apparatyp geschaffen, der allen theoretischen Forderungen entsprach und zugleich die einfachste Lösung darstellte. *Modell Nr. 3* (Abb. 7).

Mittelwert für die *Toluolkonstante* des Apparats $C = 908$, bestimmt mit fünf verschiedenen Substanzen (verschiedenen Einwaagen und steigenden Siedepunkten), Abweichung vom Mittelwert ± 8 mm max., Genauigkeit innerhalb 1%. Die Abweichung von 8 mm ist selbstverständlich weder ein Wäge- noch ein Ablesefehler, sondern ist bedingt durch Schwankungen der Temperatur im Verlaufe einer Versuchsserie (Überhitzung oder Abkühlung des Apparates). Der Siedepunkt einer einzigen Substanz (Benzol) lag unter dem der Heizflüssigkeit, der höchste Siedepunkt 74°C darüber.

Bleier und *Kohn* errechnen ihre Konstanten zur Kontrolle der empirisch gefundenen Werte aus der Gasgleichung unter Berücksichtigung des

Beispiel einer Versuchsserie mit Apparatmodell Nr. 3.

Heizbad Toluol (Kp. 110,8° C).

Substanz	Kp. ° C	Mol.-Gew.	Einwaage mg	Δp mm Hg	C
Benzol	80,1	78,11	6,834	79,8	912
			7,060	82,5	913
Toluol	110,8	92,13	3,341	33,1	913
			6,204	61,0	906
			6,593	65,0	908
			7,308	72,1	909
			8,594	84,2	903
Chlorbenzol	132	112,56	5,280	42,5	906
			9,003	72,6	908
o-Xylol	144	106,16	4,050	35,0	917
			5,225	45,0	914
			7,679	65,1	900
Anilin	184,4	93,12	2,790	27,0	901
			2,975	28,9	905

Umstandes, daß das von Dampf erfüllte Volumen, besser der der Druckmessung unterworfenen Raum praktisch in zwei Volumina zerfällt: die vom Dampf der Heizflüssigkeit umspülte Birne und das kapillare Ableitungssystem (zu Manometer und Pumpe) samt dem Verschlußstück (Zimmertemperatur), in denen verschiedene Temperaturen herrschen. Für den Mikro-Apparat kommen aus Gründen seiner Konstruktion derartige Berechnungen nicht in Betracht. Doch ist es interessant, daß nach dem Auswägen des Apparats Nr. 3 mit Wasser ($v = 25,41$ ml) und der Wägung der Quecksilbermenge, die das kurze Verbindungsstück (kapillar) zwischen Birne und Manometer (bis zur Marke) erfüllt ($v = 0,66$ ml), die *Toluolkonstante* $C = 910$ errechnet wurde.

Nachdem so die prinzipielle Brauchbarkeit des Mikroapparates und der Mikromethode erwiesen war, wurden Versuchsreihen bei höheren Temperaturen durchgeführt, um die Grenzen ihrer Anwendbarkeit festzulegen.

Heizbad p-Cymol (Kp. 176,7° C).

Testsubstanzen:	Benzol	Toluol	Xylol	Brombenzol	Anilin
Siedepunkte (° C)	80,1	110,8	144,0	155,6	184,4
Cymolkonstante (Mittelwert)	1061	1062	1071	1058	1077
Testsubstanzen:	Äthylbenzoat		Naphthalin	Acenaphthen	
Siedepunkte (° C)	212,9		217,9	277,9	
Cymolkonstante (Mittelwert)	1050		1084	1090	

Mittelwert für die *p-Cymolkonstante* des Apparates $C = 1069$, bestimmt mit acht verschiedenen Substanzen (Einwaagen 2 bis 10 mg,

steigende Siedepunkte); berechneter Wert $C = 1060$. Abweichung vom Mittelwert ± 20 mm max., Genauigkeit innerhalb 2%. Max. Siedepunktsdifferenz zwischen Heizbad und Probe 100°C .

Heizbad Methylsalicylat (Kp. $223,3^\circ \text{C}$).

Testsubstanzen:	Benzol	Äthylbenzoat	Methylsalicylat	Methylnaphthalin
Siedepunkte ($^\circ \text{C}$)	80,1	212,9	223,3	240—3
Methylsalicylatkonstante				
(Mittelwert)	1173	1173	1170	1170

Die Werte für die Konstante sind praktisch dieselben, wenn zu ihrer Bestimmung eine leichtflüchtige Substanz (Benzol) oder Substanzen, deren (normale) Siedepunkte nahe dem der Heizflüssigkeit liegen, in den Versuch eingesetzt werden.

Heizbad Benzylbenzoat (Kp. 323 bis 324°C).

Testsubstanzen:	Toluol	Anthracen	Anthrachinon
Siedepunkte ($^\circ \text{C}$)	110,8	351	377
Benzylbenzoatkonstante			
(Mittelwert)	1366	1354	1350

Mittelwert für die *Benzylbenzoatkonstante* des Apparats $C = 1357$ (Einwaagen 1 bis 2 mg).

Mit dem letzten Versuch ist die Grenze erreicht; bei höheren Temperaturen springen die Schliffkappen der Apparate. Die Einwaagen sind so klein, daß sie nicht mehr unterschritten werden können, ohne daß Wägefehler das Resultat beeinflussen. Die am Manometer abgelesenen Druckdifferenzen betragen 10 bis 20 mm Hg bei Anfangsdrucken von 30 mm, wobei die Testsubstanzen von geringer Molekülgröße sind. Um von hier aus den Anwendungsbereich der Mikromethode zu erweitern, muß im Hochvakuum gearbeitet werden; diese Versuche stehen noch aus.

Gelegentlich von Untersuchungen an Flugkraft- und Schmierstoffen sind in unserem Laboratorium auch vaporimetrische Molekulargewichtsbestimmungen an Benzin durchgeföhrt worden. Dabei wurden die eingangs erwähnten zwei Mikroapparate gegen den hier beschriebenen getestet und gute Übereinstimmung erzielt.

Untersuchte Substanz: Benzin B_4 .

Quecksilberverdrängungsverfahren.

Versuch Nr.	Molekulargewicht, gef.	Molekulargewicht, mittel
1	98,1	97,8
2	97,5	

Mikro-Blackman-Verfahren.

Versuch Nr.	Molekulargewicht, gef.	Molekulargewicht, mittel
1	97,5	97,3
2	97,1	

Unter vermindertem Druck, Apparat Nr. 1, Heizbad Wasser, $C = 1047$

1	94,0	93,4
2	92,7	

Apparat Nr. 2, Heizbad p-Cymol, $C = 1550$

3	95,0	94,0
4	95,3	
5	92,8	
6	94,4	
7	93,8	
8	92,7	
9	94,1	

Untersuchte Substanz: Benzin C_3 .

Quecksilberverdrängungsverfahren.

Versuch Nr.	Molekulargewicht, gef.	Molekulargewicht, mittel
1	105,7	105,3
2	104,8	

Unter vermindertem Druck, Apparat Nr. 1, Heizbad Benzol, $C = 996$

1	103,8	104,5
2	105,2	

Heizbad Wasser, $C = 1047$

3	104,2	104,5
4	105,1	
5	104,5	
6	104,3	

Benzin C_3 konnte nicht nach dem Mikro-Blackmann-Verfahren untersucht werden, weil geringe Anteile erst bei höherer Temperatur verdampfen. Diese Beobachtung läßt darauf schließen, daß die unter vermindertem Druck gefundenen tieferen Werte für Benzin B_4 die besseren sind. Tatsächlich wurden in dem Laboratorium der Firma, von der die Flugbenzine stammen, für B_4 ein mittleres Molekulargewicht von 92,5 und für C_3 von 104,0 nach einer nicht bekanntgegebenen Makromethode gefunden.

Ich danke der Firma Paul Haack, Wien, für ausgezeichnete Arbeit während der Entwicklung der neuen Mikroapparaturen und Herrn Dr. Hans Jünger für die sorgfältige Durchführung zahlreicher Bestimmungen.

Zusammenfassung.

Im Zuge unserer Untersuchungen über Mikromethoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Dampfdichte schien es folgerichtig, ein Verfahren auszuarbeiten, um organische Substanzen unter vermindertem Druck zu verdampfen. Im Zusammenhang mit einem vollständigen Literaturnachweis werden die hierzu angegebenen Apparaturen und Methoden beschrieben und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit erläutert. Da keine der geschilderten Verfahrensweisen die vor allem wesentliche Forderung zu erfüllen scheint, bei einfacher apparativer Anordnung allgemein anwendbar zu sein, habe ich auf der Grundlage der Publikationen von *Bleier* und *Kohn* aus dem Jahre 1899 eine neue Mikromethode erarbeitet. Über mehrere Modelle, die unter verschiedenen Bedingungen erprobt wurden, wurde ein Mikroapparat und ein Milligrammverfahren entwickelt, um, ausgehend von einem beliebig verminderten Druck, bei gegebener Masse und Temperatur die Druckerhöhung zu messen, die beim Verdampfen eines Stoffes in ein konstantes Volumen eintritt. Die angeführten Belegbestimmungen erweisen die Brauchbarkeit und den Anwendungsbereich der neuen vaporimetrischen Mikromethode, wobei den Versuchen mit festen Substanzen und mit Benzinproben besondere Bedeutung zukommt. An dem Beispiel einer Benzinprobe wird gezeigt, daß alle drei von uns entwickelten Mikroapparaturen mit guter Übereinstimmung funktionieren.

Summary.

In the course of our investigations of micro methods for the determination of molecular weight from vapor density, it seemed logical to work out a procedure for vaporizing organic materials under diminished pressure. In connection with a complete literature compilation, the pertinent apparatus and methods were described and discussed with regard to their applicability. Since none of the described procedures seemed to meet the essential requirement, of being generally applicable with the use of simple apparatus, a new micro method has been worked out on the basis of the 1899 publication of *Bleier* and *Kohn*. A micro apparatus and milligram procedure has been developed via several models, which were tested under various conditions. In it any initial chosen diminished pressure may be employed, and the increase in pressure may be determined, at a given mass and temperature, that results when a material is volatilized in a constant volume. The test determinations cited prove the utility and range over which the new vaporimetric method may be applied. Special significance attaches to the trials with solid samples and benzene tests. By means of a benzene sample, it is shown that all three of the micro devices developed by us function with excellent agreement.

Résumé.

Au cours de nos recherches sur les microméthodes pour déterminer le poids moléculaire par la densité de vapeur, il nous a semblé logique d'élaborer un procédé pour pouvoir vaporiser les substances organiques sous pression

réduite. On décrit en liaison avec les indications bibliographiques complètes, les appareils et les méthodes jusqu'ici proposés. Du fait qu'aucune d'elles ne peut être utilisable dans tous les cas, l'auteur a élaboré une nouvelle méthode sur la base des publications de *Bleier* et *Kohn* (1899). On a développé un micro-appareil et un procédé micrométrique fonctionnant sous une pression réduite quelconque et permettant de mesurer, pour une masse et une température données, l'élévation de pression qui se produit en vaporisant une substance dans un volume constant. Les dosages cités montrent l'utilité et le domaine d'emploi de la nouvelle microméthode tensiométrique, grâce à laquelle les essais avec les substances solides et des échantillons d'essence ont atteint une importance particulière. Dans le cas d'un échantillon d'essence, on a montré que les trois appareils développés par l'auteur fonctionnent en bon accord.

Literatur.

- ¹ *M. Sobotka*, Mikrochem. **32**, 49 (1944).
- ² *J. B. Niederl*, Z. analyt. Chem. **77**, 169 (1929); Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **7**, 214 (1935); *J. B. Niederl* und *W. J. Saschek*, Mikrochem. **11**, 237 (1932); *J. B. Niederl* und *I. B. Routh*, Mikrochem. **11**, 251 (1932); *J. B. Niederl*, *O. R. Trautz* und *A. A. Plentl*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **8**, 252 (1936); *J. B. Niederl* und *V. Niederl*, Micromethods of Quantitative Organic Analysis, J. Wiley and Sons, New York 1947.
- ³ *M. Sobotka*, Mikrochem. **36/37**, 407 (1951); *Ph. Blackman*, Z. physik. Chem. **63**, 48, 381, 635 (1908); **65**, 549 (1909).
- ⁴ *D. A. Peak* und *R. A. Robinson*, J. Physical Chem. **38**, 941 (1934).
- ⁵ *O. Bleier* und *L. Kohn*, Monatsh. Chem. **20**, 505, 909 (1899).
- ⁶ *C. E. Dent* und *R. P. Linstead*, J. Chem. Soc. London **1938**, 715.
- ⁷ *A. C. Bratton* und *H. L. Lochte*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **4**, 365 (1932).
- ⁸ *J. S. Lumsden*, J. Chem. Soc. London **83**, 342 (1903).
- ⁹ *W. S. Young* und *R. C. Taylor*, Analyt. Chemistry **19**, 135 (1947).
- ¹⁰ *W. S. Young* und *R. C. Taylor*, Analyt. Chemistry **19**, 133 (1947).
- ¹¹ *W. S. Young* und *R. C. Taylor*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **17**, 811 (1945).
- ¹² *L. Hackspill* und *G. d'Huart*, Ann. chim. [10] **5**, 95 (1926).
- ¹³ *M. Volmer*, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband **863** (1931).
- ¹⁴ Bildprospekt der Firma Haack, Wien (1900).
- ¹⁵ *U. von Weber*, Z. angew. Chem. **52**, 34 (1939).

Buchbesprechung.

G. Charlot und R. Gauquin: Dosages Colorimétriques. (Principes et Méthodes). Mit 42 Abb., 244 S. Paris: Masson et Cie., Editeurs. Brosch. ffr. 1500,—.

Das vorliegende Werk der beiden französischen Autoren vermehrt die Reihe der von dieser Seite verfaßten analytischen Lehrbücher um ein weiteres, das sich mit den kolorimetrischen und spektrophotometrischen Bestimmungsmethoden von rund 60 Elementen befaßt. In dem ersten umfangreicheren Teil des Buches werden in der auch die erwähnten früheren Werke kennzeichnenden Klarheit die Grundlagen und Gesetzmäßigkeiten dieser Methoden erläutert. Unter anderem wird auch auf die Extraktionsverfahren der Innerkomplexverbindungen mit Hilfe organischer Lösungsmittel sowie auf die Trennungen mittels Austauschern und auf chromatographischem Wege eingegangen. Bei den Einzelbestimmungen werden ausreichende Arbeitsvorschriften angegeben.

Wer die bisher erschienenen Bücher aus dieser modernen französischen Analytikerschule kennt, wird zweifelsohne auch dieses neue Werk nicht missen wollen und seinen Nutzen erkennen.

F. Hecht-Wien.

Abkürzungen

Abbreviations

Abréviations

Amer. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Analyst	The Analyst
Analyt. Chemistry	Analytical Chemistry
Analyt. Chim. Acta	Analytica Chimica Acta
Ann. Chem.	Liebig's Annalen der Chemie
Ann. chim.	Annales de chimie
Ann. Physik	Annalen der Physik
Ann. physique	Annales de physique
Arch. Pharmaz.	Archiv der Pharmazie
Arch. Physiol.	Archiv für Physiologie
Arch. sci. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles
Ark. Kemi, Mineral. Geol.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Atti r. accad. Lincei	Atti della Reale Accademia dei Lincei
Ber. dtsh. chem. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
Biochemic. J.	Biochemical Journal
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bull. soc. chim. France	Bulletin de la société de chimie de France
CaEN	Chemical and Engineering News
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
Chem. Zbl.	Chemisches Zentralblatt
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung
C. r. acad. sci., Paris	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta
Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition
J. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chem. Education	Journal of Chemical Education
J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society London
J. Clin. Investigation	Journal of Clinical Investigation
J. phys. chim.	Journal de physique et de chimie
J. Physical Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physiol.	Journal of Physiology
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
Kolloid-Beih.	Kolloid-Beihefte
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift

Mikrochem.	Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta
Monatsh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nature	Nature (London)
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Pharmaz. Zentralhalle	Pharmazeutische Zentralhalle
Physikal. Z.	Physikalische Zeitschrift
Proceed. Royal Soc. London	Proceedings of the Royal Society of London
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Science	Science
Trans. Royal Soc. London	Transactions of the Royal Society of London
Z. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie (Die Chemie)
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.

